A 1255 II

BIBLIOTEKA GŁÓWNA POLITECHNIKI WROCŁAWSKIEJ

PRZEMYSŁ CHEMICZNY

ORGAN CHEMICZNEGO INSTYTUTU BADAWCZEGO I POLSKIEGO TOWARZYSTWA CHEMICZNEGO
WYDAWANY Z ZASIŁKIEM WYDZIAŁU NAUKI MINISTERSTWA WYZNAŃ RELIGIJNYCH I OŚWIECENIA PUBL.

ROCZNIK XIV — 5 SIERPIEŃ 1930 — ZESZYT 15

REDAKTOR: PROF. DR. KAZIMIERZ KLING — SEKRETARZ: DR. LECH SUCHOWIAK

Z badań fizykochemicznych nad mieszankami spirytusowemi I

Contribution aux recherches physico-chimiques des carburants liquides contenant l'alcool

Wojciech ŚWIĘTOSŁAWSKI

Wstęp ogólny.

Zagadnienie zużycia spirytusu do celów napędowych posiada doniosłe znaczenie dla całego szeregu krajów. Zagadnienie to zostało już rozwiązane w niektórych państwach zainteresowanych szczególnie w zużytkowaniu alkoholu, otrzymywanego z płodów rolnych, oraz w zmniejszeniu importowania paliw ciekłych. W Polsce prace nad tem zagadnieniem rozpoczęto przed paru laty. Utworzono przedewszystkiem przy Polskiem Towarzystwie Chemicznem Komitet popierania technicznych zastosowań spirytusu. Poza tem prowadzono badania, których wyniki podane zostały w broszurze „Zagadnienia paliwa spirytusowego w Polsce". Pierwsze wreszcie badania własności fizyko-chemicznych mieszanin spirytusowych prowadzili w Polsce prof. W. I w a n o w s k i i inż. P. W o j c i e s z a k w pracy, ogłoszonej wspólnie z prof. K. T a y l o r e m.

Zagadnienie wprowadzenia alkoholu etylowego jako środka napędowego w Polsce jest nader skomplikowane pod względem polityki gospodarczej, gdyż zastąpienie benzyny, lub częściowo benzolu[1]) alkoholem, lub spirytusem wskazane jest z jednej strony celem należytego poparcia rolnictwa, z drugiej zaś strony wytwarza konieczność, przynajmniej w chwili obecnej, powiększenia eksportu benzyny, który jak wiadomo, nie jest rentowny.

Niechcąc tu zupełnie poruszać zagadnienia polityki gospodarczej, zaznaczam, że przed rokiem utworzona została specjalna komisja badania mieszanek spirytusowych. Komisja ta ograniczyła się narazie do zbadania mieszanek na motorach, oraz do zbadania własności fizyko-chemicznych szeregu mieszanin spirytusowych, zaproponowanych przez różnych autorów. Dzięki temu mieszanki te posiadały różny skład, uniemożliwiający systematyczne wykrycie dodatnich i ujemnych stron wprowadzenia tego lub innego składnika. Dość zaznaczyć, że w skład poszczególnych mieszanin wchodziły: benzyna (jednakowa we wszystkich mieszankach), skażony alkohol bezwodny, skażony spirytus 96⁰, 94⁰, 92⁰ i 85⁰, eter etylowy, benzol, gazolina, solvent-nafta i oleina. Okoliczność ta utrudniła w znacznym stopniu wydanie ostatecznego sądu o własnościach fizyko-chemicznych, któreby powinna posiadać mieszanka spirytusowa lub alkoholowa, nadająca się najlepiej do tego lub innego użytku. Dlatego też cykl przyczynków, które ogłaszamy w postaci szeregu oddzielnych artykułów, uważamy raczej za badania przedwstępne. Jednakże w toku tych badań wypracowaliśmy częściowo sami poszczególne metody, konstruując specjalne przyrządy, częściowo rozszerzyliśmy zastosowanie przyrządów opisanych i stosowanych przez innych autorów. Wskazany materjał stał się tym sposobem jednym z niewielu zbiorów badań systematycznych. Dlatego też uważamy za wskazane ogłoszenie go drukiem, mimo całą świadomość, że nie rozwiązuje on zagadnienia tak, jakby to było pożądane. Mając nadzieję prowadzenia

[1]) W cyklu badań nad mieszankami spirytusowemi używamy wyrazu benzol dla określenia produktu technicznego, pozostawiając nazwę benzen dla indywiduum chemicznego C_6H_6; tak samo mówiąc o alkoholu będziemy mieli na myśli chemiczne indywiduum, spirytusem nazywać będziemy mieszaninę alkoholu z niewielką ilością wody.

dalszych badań systematycznych w tym samym kierunku, przypuszczamy, że podanie do wiadomości publicznej stosowanych metod badania oraz osiągniętych wyników przyniesie pożytek.

Mieszanki spirytusowe, które dotychczas zbadaliśmy oznaczamy, w cyklu następujących po sobie komunikatów, symbolami:

Symbol	*Skład Objętościowy*[1])	*Zgłaszający mieszankę.*
„PA"	50 sp 94° + 30 bz + 20 bl + 3 et	Profesorowie
„PB"	50 alk + 40 bz + 10 bl	Polit. Warszawskiej
„PC"	50 sp 92° + 20 gz + 30 bl	W. Iwanowski i K.
„PD"	50 sp 92° + 20 bz + 30 bl + 5 et	Taylor.
„DA"	70 sp 92° + 30 et	Prof. W. Dominik
„DB"	90 alk + 10 et	i Lutze Birk.
„KP"	30 alk + 70 bz	Inż. B. Przedpełski
„S"	86 sp 85° + 10 bz + 2 bl + 2 et	Chem. Zakł. Siel.
„JA"	40 sp 96° + 50 bl + 10 sl. naft + 0,5 ol	Inż. J. Jezierski.
„JB"	30 sp 96° + 45 bl + 25 bz + 0,5 ol	„ „

Powyższe dane uzupełniamy tablicą ciężarów właściwych oraz kwasowości, zaznaczając, że kwasowość oznaczano w sposób następujący:

1) 100 cm^3 mieszanki wykłócano w cylindrze z doszlifowanym korkiem z równą objętością wody dystylowanej i zadawano kroplą metyloranżu. We wszystkich wypadkach ciecz barwiła się na żółto.

2) 50 cm^3 mieszanki doprowadzano do wrzenia w erlenmeyerce, zamkniętej korkiem i pionową rurką chłodzącą. Po odpędzeniu w ten sposób rozpuszczonego w alkoholu CO_2, do kolbki wlewano 50 cm^3 wody dystylowanej, wykłócano i po dodaniu dwóch kropel roztworu fenoloftaleiny, miareczkowano $n/5$ *KOH*, do pierwszej zmiany barwy (ciecz była na początku żółtawa). Znając miano *KOH* (0,8748), obliczano kwasowość w *mg KOH* na *100* cm^3 cieczy.

[1]) Poszczególne skróty oznaczają:
alk — alkohol etylowy bezwodny
bz — benzyna
bl — benzol
gz — gazolina
et — eter etylowy
sp — spirytus o różnej mocy (w stopniach objętościowych)
sl.naft—solvent nafta
ol — oleina.

Mieszanka	Ciężar właściwy przy 15°	Ciężar właściwy przy 20°	Miligramy *KOH* na 100 cm^3 mieszanki
PA	0,8056	0,8013	2,3
PB	0,7826	0,7782	2,3
PC	0,8123	0,8078	2,7
PD	0,8171	0,8134	2,3
DA	0,8034	0,7998	4,1
DB	0,7906	0,7875	3,9
KP	0,7593	0,7550	1,9
S	0,8483	0,8446	3,9
JA	0,8496	0,8452	13,74
JB	0,8314	0,8274	29,46
Benzyna	0,7456	—	0,0
Surówka 89½° . . .	—	—	4,
Alkohol abs. 99,8 .	—	—	3,9

Z badań fizyko-chemicznych nad mieszankami spirytusowemi II

Contribution aux recherches physico-chimiques des carburants liquides contenant l'alcool

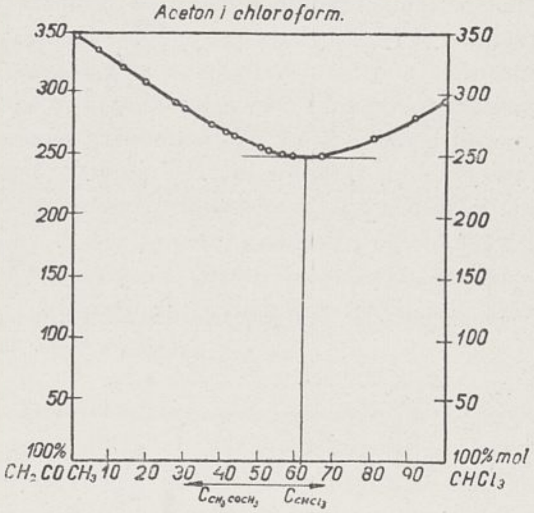
Wojciech ŚWIĘTOSŁAWSKI

Zjawisko azeotropji mieszanin wieloskładnikowych*)

Phénomène d'azéotropisme des mélanges policomposées

Azeotropją nazywamy zjawisko tworzenia maksymów lub minimów prężności par dwóch lub kilku składników ciekłych. Zjawiskiem tem zajmowano się oddawna; piękne prace doświadczalne w tym kierunku zawdzięczamy całemu szeregowi autorów, z pośród których nazwisko ś. p. Jana Zawidzkiego[1]) zajmuje jedno z najpoczytniejszych miejsc. Dopiero jednak w r. 1918 uczony belgijski M. Lecat[2]) ogłosił drukiem specjalną monografję p. t. „L'azéotropisme", zawierającą nietylko zestawienie materjału doświadczalnego, ale również krótki opis wszystkich obserwacyj i prawidłowości, zanotowanych w tej dziedzinie. Należy jednak stwierdzić, że materjał ten nie jest dostateczny, aby dać możność szybkiego zorjentowania się w zjawiskach bardziej złożonych, gdy występują nie dwie ciecze indywidualne, tworzące maksymum lub minimum prężności par, lecz cały ich szereg, jak to ma miejsce w przypadku np. mieszanin alkoholo-benzynowych, używanych coraz to częściej jako ciekłe paliwo w motorach automobilowych i lotniczych. Dlatego też w pracy nad własnościami fizykochemicznemi rozmaitych paliw ciekłych, utworzonych z alkoholu lub spirytusu, jako jednego ze składników, sprawa należytego wyświetlenia roli, odgrywanej przez zjawisko azeotropji musi być dokładnie wyjaśniona. Zanim przejdziemy do podania ogólnej teorji zjawiska azeotropji w przypadku mieszanin wieloskładnikowych, konieczne jest podanie opisu zjawiska w przypadku najprostszym.

Przypuśćmy, że mamy dwie substancje A i B, o punktach wrzenia t_A i t_B, pod ciśnieniem jednej atmosfery; załóżmy, że A i B mieszają się ze sobą w dowolnych stosunkach. Jeżeli A i B są związkami pokrewnemi, szczególnie, jeżeli żaden z nich nie podlega asocjacji, zjawisko tworzenia maksymum lub minimum prężności pary z reguły nie występuje. Przeciwnie, jeżeli składniki różnią się znacznie pod względem własności fizycznych, następnie, jeżeli temperatury t_A i t_B nie różnią się zbytnio między sobą — azeotropja jest zjawiskiem dość częstem. Asocjacja jednego lub obu składników sprzyja występowaniu azeotropji. Jeżeli substancje mają skłonność do reagowania ze sobą lub tworzenia kompleksów fizykochemicznych, występuje najczęściej minimum prężności par. Na rysunku 1 widzimy izotermę, którą tworzą dwie substancje: chloroform i aceton[1]). Mieszanina o składzie około 62% *mol* $CHCl_3$ i 38% *mol* CH_3COCH_3 wykazuje minimum prężności par. W tym to punkcie skład procentowy pary odpowiada składowi procentowemu cieczy. Dystylacja zatem, przeprowadzona pod wskazanem na rysunku 1 ciśnieniem



Rysunek 1.
Izoterma prężności par mieszanin acetonu i chloroformu.

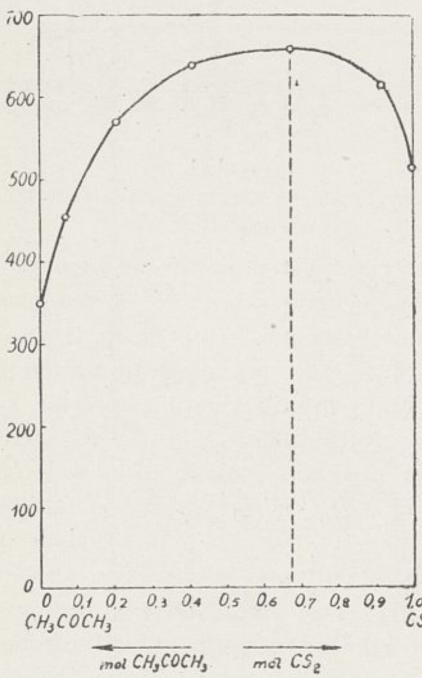
*) Ze względu na charakter i przebieg dystylacji mieszanek spirytusowych wyłoniła się konieczność dania zarysu ogólnego zjawiska azeotropji. Niniejszy artykuł stanowi skrót pracy obszerniejszej, drukowanej w Rocznikach Chemji **10**. 97. (1930).

[1]) J. Zawidzki Z. Phys. Chem. **35**, 129, (1900), **46**, 21, (1903).

[2]) M. Lecat. L'azéotropisme (1918), (Lamartin Bruxelles).

[1]) Minimum prężności par wykazują liczne dwuskładnikowe mieszaniny cieczy, jak np. anilina i kwas solny; aceton i kwas solny; kwas solny i woda i t. d.

przebiega w stałej temperaturze tak, jak gdybyśmy mieli nie mieszaninę dwóch składników, a indywiduum chemiczne. Podobne zjawisko nosi nazwę azeotropji ujemnej; występuje ono rzadziej i niema szerszego zastosowania w technice. Przeciwnie, jeżeli zbadamy izotermę mieszanin acetonu i dwusiarczku węgla, stwierdzimy występowanie maksymum prężności par. Na rysunku 2 podana jest izoterma, którą tworzą wspomniane mieszaniny. W punkcie, odpowiadającym maksymum prężności pary, skład tej pary odpowiada składowi cieczy, czyli znów dystylacja przebiega tak, jak gdyby mieszanina była indywiduum chemicznem. Różnica jednak zachodzić będzie pod względem temperatur wrzenia, o ile bowiem w przypadku występowania minimum prężności par, dystylacja zachodzić będzie w temperaturze wyższej od temperatur wrzenia t_A i t_B, o tyle w przypadku azeotropji dodatniej, a więc występowania maksymum prężności par, punkt wrzenia mieszaniny azeotropowej będzie niższy od temperatur wrzenia tworzących ją składników. Na rysunku 3 podana jest krzywa temperatur wrzenia alkoholu etylowego i benzenu, tworzących również zespół azeotropowy dodatni. Krzywa ta jest zatem izobarą wspomnianych mieszanin.



Rysunek 2.

Izoterma prężności par mieszanin acetonu i dwusiarczku węgla.

Azeotropowem obniżeniem temperatury wrzenia względem danego składnika np. A, w przypadku azeotropji dodatniej (o tem bowiem zjawisku tylko mówić będziemy dalej, jako o częściej występującem), *nazwiemy różnicę pomiędzy temperaturą wrzenia tego składnika, a temperaturą wrzenia mieszaniny, tworzącej maksymum prężności pary.* Obniżenie azeotropowe oznaczać będziemy symbolem Δ_A, dodając u dołu znak, wskazujący względem jakiego czynnika obliczono to obniżenie, stężeniami zaś azeotropowemi — procentową ilość wagową składników, tworzących tę mieszaninę.

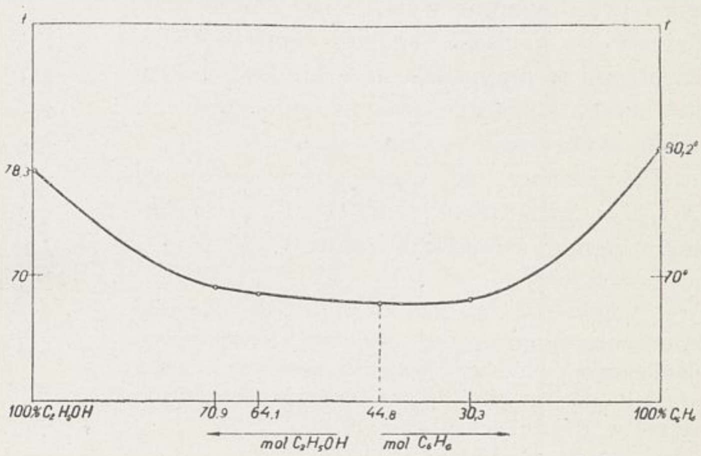
Z definicji przyjętej przez nas wynika, że jeżeli:

$$t_A < t_B \text{ to } \Delta_B = \Delta_A + t_B - t_A, \text{ i } \Delta_B > \Delta_A;$$

i odwrotnie, jeżeli:

$$t_A > t_B \text{ wówczas } \Delta = \Delta_A - (t_A - t_B) \text{ czyli } \Delta_B < \Delta_A.$$

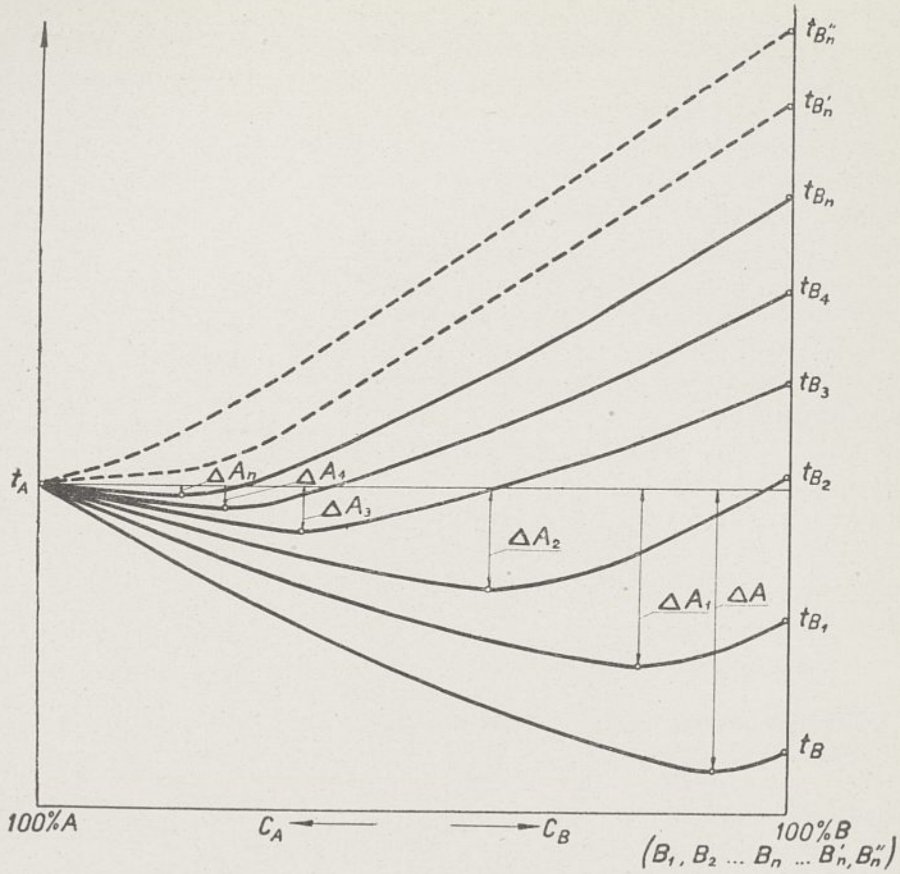
Rozpatrując rozmaitego rodzaju mieszaniny dwuskładnikowe, które tworzyć może składnik *A* (np. alkohol etylowy) z szeregiem poszczególnych składników *B*, B_1 i B_2 (np. węglowodorami) o wzrastających punktach wrzenia t_B, t_{B1} i t_{B2}..., można zauważyć pewne prawidłowości w występowaniu zjawiska azeotropji. Przypuśćmy np., że *B*, B_1 i t. d. stanowią homologiczny szereg węglowodorów. Ponieważ badać będziemy zjawisko azeotropji względem jednego niezmiennego składnika *A*, nazwiemy go *czynnikiem azeotropującym poszczególne składniki B*, B_1 i B_2 i t. d. Jeżeli np. temperatury wrzenia składników *B* i B_1



Rysynek 3.

Izobara temperatur wrzenia mieszanin alkoholu etylowego i benzenu.

będą niższe od temperatury wrzenia składnika azeotropującego, wówczas punkty wrzenia mieszanin azeotropowych będą musiały być niższe nietylko od t_A, ale także od t_B i t_{B1}, przytem obniżenie azeotropowe Δ_A, liczone względem temperatury wrzenia czynnika azeotropującego, będzie tem większe, im większa jest różnica temperatur: t_A—t_B, względnie t_A — t_{B1}. Jeżeli t_A—t_B przekroczy pewną granicę, zjawisko azeotropji znika zupełnie. To samo da się powiedzieć o składnikach B_2, B_3, B_4 i o temperaturach wrzenia t_{B2}, t_{B3}, t_{B4} wyższych niż . t_A. Przechodząc bowiem do składników B_3, B_4 i t. d., posiadających coraz to wyższe punkty wrzenia, zauważymy stopniowe zmniejszenie się wartości Δ_A, która przybierze wartość 0 w przypadku pewnej granicznej różnicy pomiędzy temperaturami wrzenia t'_{Bn}—t_A. Dla składników B'_n i A zjawisko azeotropji zniknie, zachowają się natomiast odchylenia dodatnie izotermy prężności par mieszanin, utworzonych z tych składników.



Rysunek 4.

Zmiana stężenia azeotropowego czynnika azeotropującego w homologicznym szeregu węglowodorów.

Na rysunku 4 przedstawione są właśnie typowe krzywe temperatur wrzenia mieszanin dwuskładnikowych, utworzonych przez zmieszanie czynnika azeotropującego A z poszczególnemi składnikami B, B_1, B_2, B_3 i t. d.

Ponieważ w dalszych rozważaniach dążyć będziemy do zanalizowania zjawiska występowania azeotropji w mieszaninach wieloskładnikowych, utworzonych w najprostszym przypadku z jednego czynnika azeotropującego i kilku lub nawet wielu składników, tworzących z nim *zespoły azeotropowe*, obniżenia azeotropowe odnosić będziemy zawsze do tego składnika, który traktować chcemy, jako czynnik azeotropujący. Dlatego też w dalszym ciągu w układach wieloskładnikowych, utworzonych przez jeden jakiś czynnik azeotropujący A, obniżeniem azeotropowem Δ_A nazywać będziemy różnicę pomiędzy punktem wrzenia t_A czynnika azeotropującego, oraz temperaturą wrzenia danego zespołu azeotropowego. Rozpatrując zjawisko z tego punktu widzenia, będziemy mogli powiedzieć, że obniżenie azeotropowe Δ_A jest bardzo małe w przypadku, gdy różnica temperatur składnika B_n i czynnika, jest stosunkowo dość znaczna. W miarę obniżania się temperatury wrzenia w rozpatrywanej serji składników, wartości Δ_A stopniowo wzrastają.

Rzut oka na rysunek 4 daje nam również jasne wyobrażenie o tem, jakim zmianom podlegają stężenia azeotropowe czynnika azeotropującego w poszczególnych mieszaninach dwuskładnikowych. Stężenia azeotropowe są tem większe, im mniejsze jest obniżenie azeotropowe Δ_A, w miarę więc tego, jak wzrasta

wartość Δ_A, stężenie składnika azeotropującego w mieszaninie azeotropowej jest coraz mniejsze.

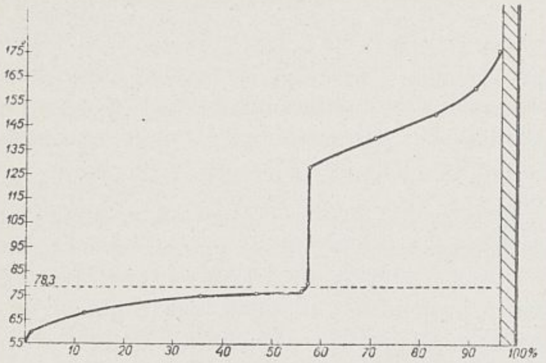
Opisaliśmy zjawisko występowania azeotropji w najbardziej ogólnych zarysach, nie braliśmy zatem pod uwagę wpływów, wywieranych przez własności fizyczne i chemiczne poszczególnych składników; mają one niewątpliwie znaczenie wielkie, jeżeli chodzi o wartość liczbową obniżeń azeotropowych $_A$ oraz stężeń azeotropowych C_A. Jednakże niezależnie od poszczególnych własności składników w szeregach homologicznych seryj składników B, B_1, B_2, B_3, B_4, lub substancyj do siebie chemicznie zbliżonych, jak np. węglowodory nasycone i aromatyczne, schemat przedstawiony na rysunku 4 oddaje wiernie charakter zjawiska azeotropji.

Mieszaniny azeotropowe wieloskładnikowe.

Dotychczas rozważaliśmy przebieg zjawiska azeotropji w przypadku występowania zespołów azeotropowych, utworzonych oddzielnie z czynnika azeotropującego A oraz poszczególnych substancyj pokrewnych B, B_1, B_2. Jednakże częstokroć mamy do czynienia z mieszaniną tych substancyj, jak np. w przypadku mieszanin alkoholu i benzyn, otrzymywanych bądźto przez dystylację ropy naftowej, bądźto w wyniku suchej dystylacji węgla w niższych temperaturach. Należy zaznaczyć, że brak dotychczas danych teoretycznych i badań eksperymentalnych, któreby służyć mogły za podstawę do dokładnego orjentowania się w przebiegu zachodzących tu zjawisk. Literatura przedmiotu zna natomiast t. zw. mieszaniny trójskładnikowe, utworzone z takich trzech substancyj, które razem wzięte, tworzą w odpowiedniej proporcji zespół azeotropowy o punkcie wrzenia niższym, aniżeli punkty wrzenia poszczególnych składników, badanych pod tem samem ciśnieniem. Tak więc np. zbadana została (S. Y o u n g) dokładnie mieszanina azeotropowa, utworzona z benzenu, alkoholu etylowego i wody. Jednakże mieszaniny te różnią się tem od mieszanin, o których będzie mowa niżej, że każdy zespół, utworzony z dwóch składników, a więc: alkohol i woda, benzen i woda oraz alkohol i benzen, tworzą same zespoły azeotropowe lub też pseudoazeotropowe[1]), jak benzen i woda. Inaczej rzecz się przedstawia w układach, w których czynnik azeotropujący dodany jest do mieszaniny wielu składników B, B_1, B_2, B_3...... B_n, chemicznie do siebie podobnych. W tym przypadku prężności par mieszanin, utworzonych z poszczególnych składników, jak np. B i B_1, albo B_2 i B_3 i t. p. podlegają prawu R a o u l t' a, lub też wykazują nieznaczne odchylenia dodatnie lub ujemne od tego prawa. Dlatego też przypuszczać należy, że mieszaniny trójskładnikowe np. $B+B_1+$czynnik azeotropujący A, nie są zdolne do tworzenia zespołów azeotropowych, a więc dystylujących pod danem ciśnieniem w składzie niezmiennym. Przeciwnie, należy przypuścić, że czynnik azeotropujący A rozdziela się pomiędzy substancje B, B_1, B_2 ....., tworząc z każdą z nich oddzielnie zespół azeotropowy dwuskładnikowy. Te zespoły dopiero podczas dystylacji podlegają frakcjonowaniu według praw jeszcze nam nieznanych. Oczywiście, że od ilości czynnika azeotropującego, od składu mieszaniny substancyj, tworzących mieszaninę, zależy przebieg dystylacji. Jeżeli więc np. mieszaninę ciekłą sporządzimy z odpowiednio dobranej ilości czynnika azeotropującego i mieszaniny substancyj, do siebie podobnych, utworzonej w części z takich składników, które ze względu na swój punkt wrzenia, mogą tworzyć z czynnikiem azeotropującym zespoły azeotropowe (ze składnikami B, B_1, B_2...) oraz w części ze składników, których punkty wrzenia są za wysokie, aby zjawisko azeotropji występować mogło (niech to będą w naszym przykładzie substancje B'_n, B''_n), wówczas dystylacja będzie miała przebieg następujący. Dystylacja rozpocznie się w t^0, znacznie niższej, aniżeli temperatura wrzenia czynnika azeotropującego t_A. Będzie ona również nieco niższa od temperatury wrzenia t_B składnika najniżej wrzącego B. W pierwszej chwili dystylować będzie mieszanina o procentowym składzie,

[1]) Zjawiskiem pseudoazeotropji lub euteksji nazywa M. L e c a t układy, utworzone z dwu niemieszających się ze sobą cieczy. Punkt wrzenia takiego układu dwufazowego jest stały pod stałem ciśnieniem i jest niższy od punktów wrzenia poszczególnych składników. Sprawą mieszanin pseudoazotropowych obecnie zajmować się nie będziemy. Zaznaczymy tylko, że układy te, mimo pewnych cech odrębnych, wykazują wiele podobieństwa do układów azeotropowych.

zawierającym niewielkie ilości czynnika azeotropującego, a znaczne ilości składnika B. Jednakże dystylat nie będzie się składał tylko z zespołu azeotropowego $A+B$, gdyż jednocześnie z nim dystylować będą, według prawa bliżej nam nieznanego, inne zespoły azeotropowe dwuskładnikowe $A+B_1$, $A+B_2$, i t. d. W zespołach tych zawartość alkoholu wzrastać będzie coraz to bardziej. W miarę postępującej dalej dystylacji temperatura wrzenia wzrastać będzie, pozostając zawsze niższą od temperatury wrzenia t_A, czynnika azeotropującego. Po oddystylowaniu wszystkich tych



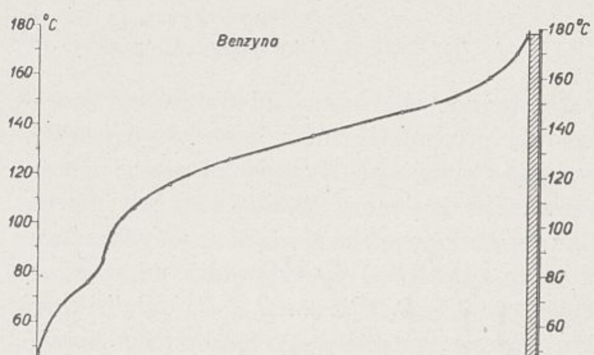
Rysunek 5.

Przebieg dystylacji mieszanki spirytusowej, zawierającej 30% obj. alkoholu etylowego abs. i 70% obj. benzyny.

składników, z któremi czynnik A (użyty w odpowiedniej ilości) może tworzyć zespoły azeotropowe, zanotujemy gwałtowny skok temperatury wrzenia, świadczący, że oddystylowane zostały wszystkie zespoły azeotropowe, które się utworzyły w danej mieszaninie. Rysunek 5 przedstawia właśnie przebieg dystylacji mieszaniny, utworzonej z 30% obj. bezwodnego alkoholu etylowego i 70% benzyny w zmodyfikowanym przezemnie przyrządzie do dystylacji E n g l e r a. Ponieważ temperatura wrzenia bezwodnego alkoholu etylowego pod ciśnieniem jednej atmosfery wynosi 78,3⁰, dystylacja wszystkich zespołów azeotropowych zachodzi w temperaturze niższej od 78,3⁰. Dalej następuje gwałtowny wzrost temperatury, podczas którego oddystylowuje zaledwie 3 do 10-ciu kropel cieczy, pozostałość zaś zaczyna dystylować w temperaturze powyżej 125⁰. Rysunek 6 podaje przebieg dystylacji samej benzyny. Jak wskazuje krzywa, podana na tym rysunku, w t^0 niższej od 78,3⁰ dystyluje zaledwie 9% mieszaniny. Następnie temperatura wrzenia stopniowo wzrasta, nie wykazując nigdzie gwałtownych skoków lub załamań. Podobne zjawisko zaobserwujemy, gdy do benzyny dodamy pewną ilość benzenu, tworzącego również z alkoholem etylowym zespół azeotropowy. Jeżeli zamiast benzyny handlowej, dystylującej w granicach np. od 46⁰ do 180⁰, użyjemy t. zw. benzyny normalnej, dystylującej w granicach od 66⁰ do 84⁰ (97%), wówczas wszystkie składniki tej benzyny utworzą z alkoholem zespoły azeotropowe, posiadające punkty wrzenia niższe od 78,3⁰. Powiemy wówczas, że utworzona mieszanka dystyluje „azeotropowo" w 100% swego składu. Przeciwnie w przypadku benzyny handlowej w mieszaninie z 30% alkoholu etylowego będziemy mogli powiedzieć, że „azeotropowej" dystylacji podlega 26% węglowodorów zawartych w benzynie.

Zespoły azeotropowe trójskładnikowe.

Rozpatrywaliśmy dotychczas mieszaniny takich cieczy, które zostały utworzone z zespołów azeotropowych dwuskładnikowych $(A+B)$, $(A+B_1)$, $(A+B_2)$ i t. d. Zakładaliśmy, że oprócz tych zespołów dwuskładnikowych znajdować się mogły w mieszaninie inne substancje B_n', B_n'', które ze względu na wysoki punkt wrzenia nie mogły tworzyć zespołów azeotropowych z czynnikiem azeotropującym A. Jednakże może się często zdarzyć, że sam czynnik azeotropujący A zawiera w sobie domieszkę innej substancji A', która łącznie z czynnikiem A tworzyć może z substancjami B, B_1, B_2, zespoły azeotropowe trójskładnikowe. Typowym przykładem służyć tu może mieszanina benzyny, lub benzyny i benzenu ze spirytusem, a więc alkoholem etylowym,



Rysunek 6.

Przebieg dystylacji benzyny.

zawierającym mniejszą lub większą ilość wody. Należy zaznaczyć, że zjawisko tu omawiane nie zostało dotychczas zbadane w szczegółach. Nie możemy więc twierdzić z pewnością, że taką mieszaninę trójskładnikową utworzy zespół substancyj $A+A'+B$, gdzie B jest, składnikiem, posiadającym najniższy punkt wrzenia. Zależy to bowiem przedewszystkiem od tego, jaki punkt wrzenia posiada domieszka A'. W naszym więc przypadku mieszaniny spirytusu z benzyną, składnik A'—woda posiada punkt wrzenia stosunkowo wysoki. Nie jest więc rzeczą niemożliwą, że składniki benzyny, wrzące najniżej, będą mogły tworzyć zespoły azeotropowe z alkoholem, nie będą natomiast tworzyć zespołów trójskładnikowych z wodą i alkoholem. Twierdzić można natomiast z całą pewnością, że inne składniki np. B_1, B_2 zdolne będą do utworzenia takich mieszanin. W takim razie przebieg dystylacji będzie następujący: pierwsze frakcje dystylatu zawierać będą zespoły azeotropowe $A+B$, następne zaś zespoły trójskładnikowe[1]) $(A+A'+B_1)$, $(A+A'+B_2)$ i t. d. Dopiero po wyczerpaniu się domieszki A' dystylować będzie mieszanina zespołów azeotropowych dwuskładnikowych $(A+B_1)$, $(A+B_2)$ i t. d.

Powyższe rozważania ułatwiają nam zrozumienie przebiegu dystylacji mieszanin spirytusu lub surówki (spirytus 92%) z benzyną i benzenem. W zasadzie krzywa dystylacji takich mieszanin nie różni się od przebiegu dystylacji mieszanin alkoholo-benzynowych, lub alkoholo-benzeno-benzynowych. Jednakże trzeba mieć na uwadze, że skład pary, utworzonej przez parowanie takiej mieszanki, zawierać musi stosunkowo znaczne ilości pary wodnej.

Użycie dwóch czynników azeotropujących.

Dalszy rozwój badań nad dystylacją azeotropową prowadzić musi konsekwentnie do zbadania przebiegu dystylacji przy jednoczesnem lub kolejnem użyciu dwu lub nawet kilku czynników azeotropujących. Wyobraźmy sobie np., że do rozdystylowania mieszaniny składników B, B_1, B_2.... B_n, B_n', B_n'' i t. d. użyć zechcemy dwóch czynników azeotropujących A i A'. Przypuśćmy, że punkty wrzenia tych składników pod ciśnieniem jednej atmosfery wynoszą t_A i t_A' przytem punkt wrzenia składnika A jest mniejszy od punktu wrzenia składnika A: $t_A' < t_A'$. Przypuśćmy pozatem, że składniki A i A', związane są węzłem bliskiego chemicznego pokrewieństwa tak samo, jak składniki B, B_1, B_2... spokrewnione są ze sobą. Dzięki temu ani mieszanina $A+A'$, ani też $(B+B_1+B_2....)$ zespołów azeotropowych tworzyć nie mogą. Zespoły natomiast dwuskładnikowe $(A+B)$, $(A+B_1)$... oraz $(A'+B)$, $(A'+B_1)$ i t. d. tworzą się w mieszaninie wszystkich tych składników ze sobą. Ze względu na brak badań trudno jest odtworzyć przebieg dystylacji wówczas, gdy dystylować zechcemy mieszaninę, zawierającą wszystkie składniki jednocześnie. O wiele natomiast łatwiej przewidzieć przebieg dystylacji, gdy zechcemy zastosować kolejno czynnik azeotropujący A, a następnie A'. Tak więc np., dystylując mieszaninę alkoholu metylowego z benzyną, oddystylujemy „azeotropowo" w t^0 poniżej temperatury wrzenia alkoholu metylowego $64{,}8^0$ te wszystkie węglowodory, których temperatura wrzenia jest dostatecznie niska, aby zespoły azeotropowe dwuskładnikowe z alkoholem metylowym utworzyć się mogły. Po oddzieleniu tych węglowodorów zadać można pozostałą mieszaninę pewną ilością alkoholu etylowego i przeprowadzić dystylację azeotropową tej części węglowodorów, które zdołają utworzyć zespoły azeotropowe dwuskładnikowe z alkoholem etylowym. Oczywiście, że teoretycznie możnaby było stosować jeszcze trzeci czynnik azeotropujący dla prowadzenia dalszej kolejnej dystylacji azeotropowej.

RÉSUMÉ

Après avoir décrit le phénomène de l'azéotropisme des mélanges binaires et ternaires l'auteur a examiné un système composé d'un corps A et de composants B, B_1, B_2,... B_n, B_n', B_n'' formant une série de substances dont la constitution et les fonctions chimiques sont semblables. On choisit la substance A de manière quelle puisse former des mélanges azéotropiques avec les composants B, B_1, B_2, ... de la série.

Des considérations d'ordre génerales ont nécessité d'adopter une nomenclature qui conviendrait aux systèmes susdits. L'auteur propose d'appeler la substance A — *agent produisant l'azéotropisme*, la différence Δ_A entre la température d'ébullition t_A de cette substance et la température $t_{A,B}$ de azéotrope particulier (p. ex. $A+B$) — *dépression azéotropique*.

[1]) Mówiąc o zespołach azeotropowych pomijamy tu kwestję stężeń, w których występują poszczególne składniki.

L'auteur présente dans la figure 1 une série des courbes qui sont les isobares des mélanges particulières $(A + B)$, $(A + B_1)$, $(A + B_2)$ etc.

En supposant que les températures d'ébullition des composants purs $t_B, t_{B_1}, t_{B_2} \ldots t_{Bn}, t_{Bn'}, t_{Bn''}$ de la série sont croissantes on constate que la dépression azéotropique rapportée à l'agent produisant l'azéotropisme A est d'autant plus grande, que la différence $t_A - t_B$) est plus grande. La concentration azéotropique c_A de l'agent A dans le mélange croit également.

Le phénomène ne change pas, si la différence $(t_A - t_B)$ devient négative. Dans le cas limite (lorsque le composant B_n, a une température d'ébullition t_{Bn} assez élevée) la dépression azéotropique Λ_A atteint un minimum. Les composants B_n' et B_n'' ne forment plus de mélanges azéotropiques avec l'agent A. On constate seulement des écarts positifs de la loi de Raoult pour les mélanges $(A + B_n')$ $(A + B_n'')$.

Ensuite, l'auteur considère un mélange constitué par l'agent produisant l'azéotropisme et l'ensemble de tous les composants $B + B_1 + B_2 + \ldots + B_n + B_n' + B_n''$. L'auteur suppose que dans un tel mélange les composants B, B_1, B_2 ... forment avec l'agent A des azéotropes binaires particuliers, mais qu'ils ne forment pas de systèmes azéotropique à plusieurs composants.

Ces azéotropes présents dans un mélange donné distillent dans les limites de températures $t_{A,B}$ et $t_{A,Bn}$. La première de ces températures est la température d'ébullition de l'azéotrope constitué par l'agent A et la substance B (possedant la température d'ébullition la plus basse) — la seconde — celle de l'azéotrope formé par l'agent A et la substance B_n (dont la température d'ébullition est la plus élevée). Il en résulte que la température de la distillation varie entre les limites susdites tout en restant toujours au dessous de celle de l'agent produisant l'azéotropisme t_A. L'auteur a constaté, qu'il arrive souvent, qu' un système formé par trois composants: l'agent produisant l'azéotropisme A et deux substances B et B_1 distille dans les limites de température $t_{A,B}$ et t_{A,B_1}, les deux points étant les températures d'ébullition des systèmes azéotropiques binaires $(A + B)$ et $(A + B_1)$. Dans le cas d'un mélange constitué par l'agent A et une série de substances B, B_1, B_2 ... B_n, B_n', B_n'' la distillation se répartit en une distillation azéotropique s'effectuant à des températures plus basses que la température d'ebullition de l'agent produisant l'azéotropisme t_A et une autre qui comprend le passage dans le réfrigérant des fractions contenant les substances B_n', B_n'' ... qui ne peuvent pas former avec A des systèmes azéotropiques binaires (distillation zéotropique).

Les phénomènes qui viennent d'être décrits peuvent caractériser la distillation d'un mélange d'alcool éthylique avec de la benzine ou avec des mélanges d'hydrocarbures aromatiques et aliphatiques.

Comme on voit d'après ce qui vient d'être exposé une systématisation des phénomènes de la distillation des mélanges azéotropiques à plusieurs composants facilite l'orientation générale dans ce domaine intéressant mais très peu étudié.

Projekt tablicy normalizacyjnej gazów technicznych palnych

opracowany przez podkomisję gazów technicznych palnych Polskiego Komitetu Normalizacyjnego

Referat, wygłoszony przez inż. Jana KRZYŻKIEWICZA, asystenta Chemicznego Instytutu Badawczego w Warszawie — na XII Zjeździe Gazowników i Wodociągowców Polskich w Drohobyczu w dn. 11.V.1930

Projet d'un Tableau de Normalisation des gaz techniques combustibles, élaboré par la Sous-Commission des gaz techniques combustibles du Comité Polonais de Normalisation

Comunication de M. l'ingénieur Jean KRZYŻKIEWICZ, assistant à l'Institut de Recherches Chimiques à Varsovie faite au XII Congrès des Gaziers et des Techniciens des conduites d'eau polonais à Drohobycz le 11 mai 1930

Związek Gospodarczy Gazowni i Zakładów Wodociągowych w Państwie Polskiem powziął myśl uporządkowania dziedziny, tyczącej się materjałów opałowych. Pierwsza inicjatywa w tym kierunku wyszła w roku 1925 z redakcji „Przeglądu Gazowniczego i Wodociągowego" od dr. inż. Jarosława Dolińskiego i inż. Józefy Czaplickiej, a następnie kontynuowali ją dyr. inż. Czesław Świerczewski, dyr. inż. Józef Konopka i dr. inż. Aleksander Szulce. Inicjatorzy opracowali projekt tablicy normalizacyjnej gazów technicznych palnych, opierając się na normach, stosowanych w Niemczech i w Austrji od 1924 r., uwzględniając doświadczenia lat ostatnich i warunki przemysłu polskiego.

Związek Gospodarczy Gazowni w początkach lutego r. b. zwrócił się do Min. Spraw Wojsk., Wyższych Zakładów Naukowych, do Zarządów Gazowni i Instytucyj, interesujących się gazownictwem, wzywając je do współpracy i wypowiedzenia się w sprawie rozesłanego projektu.

Biorąc udział w pracach normalizacyjnych z ramienia Chemicznego Instytutu Badawczego w Warszawie, zaproponowałem rozszerzenie wspomnianego projektu i wprowadzenie niektórych zmian.

Z dalszej inicjatywy Związku Gospodarczego w dniu 17 lutego r. b. zostało zwołane posiedzenie przedstawicieli wspomnianych instytucyj, które ukonstytuowało się jako Podkomisja Gazów Technicznych Palnych przy Komisji Technologji Chemicznej Polskiego Komitetu Normalizacyjnego. Na przewodniczącego powołano dr. Kazimierza Smoleńskiego, prof. Politechniki Warszawskiej, pozatem brali udział: inż. Czesław Świerczewski, dyr. Gazowni Warszawskiej, inż. Stanisław Torżewski, v-dyrektor Gazowni Warszawskiej, dr. Józef Zawadzki, prof. Politechniki Warszawskiej, inż. Józef Konopka, dyr. Związku Gospodarczego Gazowni, dr. inż. Aleksander Szulce, inżynier doradca, inż. Stanisław Kowalewski, asystent Politechniki Warsz., i inż. Jan Krzyżkiewicz, asystent Chemicznego Instytutu Badawczego.

Podkomisja uwzględniła projekty, opracowane przez Związek Gospodarczy Gazowni, redakcję pisma „Gaz i Woda" i Chemiczny Instytut Badawczy i krytyczne uwagi, nadesłane przez: Ministerstwo Spraw Wojskowych, Biuro Ogólno Administracyjne, przewodniczącego Komisji Technologji Chemicznej prof. Trepkę, Zarządy Gazowni Krakowskiej, Lwowskiej i Poznańskiej, Instytut Technologji Ciepła i Paliwa Akademji Górniczej w Krakowie, Górnośląski Związek Przemysłowców Górniczo-Hutniczych w Katowicach i t. d. Praca nad projektem została ukończona z początkiem maja r. b.

Projektowana tablica normalizacyjna ma na celu usystematyzowanie gazów, stosowanych w technice do celów energietycznych, zestawienie ich w grupy, pokrewne ze względu na pochodzenie, sposób wytwarzania i charakterystyczne własności fizyczne i chemiczne. Wobec tego tablica powyższa nie uwzględnia gazów takich jak: siarkowodór, dwutlenek siarki, pomimo, że w zasadzie i one mogą ulegać spalaniu.

W pracy tej chodziło nam również o ujednostajnienie polskiego słownictwa technicznego w danym zakresie i staraliśmy się, aby proponowane nazwy charakteryzowały możliwie ściśle dany gatunek gazu, nie prowadząc do nieporozumień, jak dotychczas często się zdarzało. N. p. nazwa „gaz mieszany" stosowana była dotychczas nietylko do gazu dystylacyjnego węglowego, otrzymywanego przy dopuszczaniu pary wodnej, ale również i do gazu generatorowego, otrzymywanego przez działanie powietrza i pary wodnej.

Podkreślić muszę, że tablica projektowana jest projektem kompromisowym, że z jednej strony chodziło nam o wyszczególnienie możliwie wszystkich gatunków gazów, stosowanych w technice, wraz z ich własnościami, a z drugiej strony o podzielenie ich na możliwie wyraźne, ostro zarysowane grupy, ułatwiające orjentacje, pomimo że niektóre gatunki gazów posiadają własności pokrewne i granica pomiędzy niemi zaciera się niepostrzeżenie.

Wynalezienie odpowiedniej nazwy technicznej wogóle nie było rzeczą łatwą, gdyż chodziło o uzgodnienie dokładności i zwięzłości określenia z wymaganiami języka ojczystego.

Staraliśmy się ułożyć tablicę tak, by nietylko ludzie posiadający specjalne techniczne wykształcenie mogli się nią posiłkować.

Ze względów wyżej wymienionych, w projekcie mogą się zdarzyć odchylenia od ścisłej systematyki gazów, na korzyść prostoty i zwięzłości w układzie tablicy.

Uwaga, umieszczona na końcu głosi, że: „tablica niniejsza podaje gazy techniczne palne: arkusz 1 podaje podział gazów i ich własności, arkusz 2 pospolite nazwy techniczne. Pozostałe gazy przemysłowe będą umieszczone w następnych tablicach".

Przechodzimy do arkusza pierwszego, projektowanej tablicy.

Kolumny pionowe charakteryzują w sposób ogólny poszczególne grupy gazów. Przesuwając się od lewej strony do prawej, przechodzimy od ogólnej do szczegółowej charakterystyki danego gazu, kończąc na cieple spalania i na opisie.

Kolumna „pochodzenie: sztuczne i naturalne" podkreśla, jakie gazy są wytwarzane w technice, a jakie powstają w przyrodzie bez współudziału ręki ludzkiej.

Podział na „grupy", oparty jest na zużytkowaniu podstawowego surowca, z którego gazy wytwarza się. Odróżniamy grupy: „z pa-

liw stałych, z paliw ciekłych i z surowców różnych". Przytem „paliwem" nazywamy materjał powszechnie stosowany do celów opałowych i energietycznych, jak węgiel, koks, ropa naftowa i jej przetwory i t. d., nie obejmując tą nazwą materjałów wogóle łatwo- lub trudnospalających się.

W trzeciej kolumnie podane są „sposoby wytwarzania gazów", a mianowicie: „przez odgazowanie, — przez odgazowanie i zgazowanie, — przez zgazowanie, — przez nasycanie powietrza parami ciekłych, lotnych substancyj, — przez krakowanie i — przez rozkład karbidu wodą".

Kolumna czwarta obejmuje ogólne „rodzaje gazów: z dystylacji rozkładowej w niskich i wysokich temperaturach, — wodne, ubogie, powietrzne, krakowe"; gazy pochodzące „z surowców różnych: — karbidowe, wodór, tlenek węgla" i wreszcie gazy „metanowe" — pochodzenia naturalnego.

Kolumna piąta przeważnie podaje już indywidualne „odmiany (nazwy)" gazów, stosowanych w praktyce, definjując je możliwie dokładnie.

W kolumnie szóstej podane jest „ciepło spalania (górna wartość kaloryczna), obliczona w dużych kalorjach na m^3 przy 0^0 i ciśnieniu 760 *mm* słupa rtęci". Dwie liczby, podane zazwyczaj, określają granice, w jakich najczęściej waha się ciepło spalania danej odmiany gazu w zależności od gatunków paliwa i sposobu jego przerabiania.

Zaznaczam, że liczby powyższe charakteryzują gazy, otrzymywane przy pomocy urządzeń i materjałów palnych, stosowanych w technice, i nie są danemi, opartemi tylko na doświadczeniach laboratoryjnych na małą skalę.

Przy gazach, stanowiących indywidua chemiczne, jak acetylen, wodór, tlenek węgla, jako wyższą granicę ciepła spalania przyjęto dane ścisłe, lub z pewnem zaokrągleniem, znalezione dla chemicznie czystych gazów, opierając się na danych, zaczerpniętych z tablic Landolta, amerykańskich „International Critical Tables", redagowanych przez prof. E. Waschburna i prac prof. Wojciecha Świętosławskiego.

Przy gazach, których skład chemiczny jest zmienny, jak generatorowe, olejowe i t. d. zaokrąglaliśmy granice ciepła spalania od ± 50 do ± 100 *kal* w wyjątkowych wypadkach i więcej, przy gazach posiadających stosunkowo bardzo dużą wartość cieplną.

W kolumnie siódmej podano krótki, treściwy, „opis" każdej odmiany gazu, zaznaczyliśmy pododmiany dla szczegółowszej charakterystyki niektórych gazów, oraz sposób powstawania, gdyż kolumna trzecia podaje ogólny „sposób wytwarzania" dla całych grup gazów.

Przechodzimy teraz do poszczególnych pozycyj kolumny 5 i 6-tej, zaczynając od góry.

Wśród gazów, pochodzących z dystylacji rozkładowej w niskich i wysokich temperaturach, rozróżniamy jeszcze odmiany, według materjałów wyjściowych, a więc „drzewny, torfowy, z węgla brunatnego, lignitu, węglowy i t. d." Ciepło spalania dla gazów dystylacyjnych z niskich temperatur waha się od „2 000 do 8 000 *kal* i wyżej": niższą granicę przyjęto ze względu na gazy dystylacyjne z drzewa i niektórych gatunków węgli brunatnych. Wartość cieplna tych ostatnich wynosi bowiem niekiedy od 2 000 — 3 600 *kal*, lub od 3 000 — 5 700; dla niektórych surowych gazów drzewnych ciepło spalania spada nawet do 1 300 *kal*, ale wartości tej nie uwzględnialiśmy, jako zbyt krańcowej i charakteryzującej gaz prawie nie stosowany w technice. Wartość „8 000 i wyż." charakteryzuje gazy węglowe z węgli kamiennych, które posiadają od 6 000—9 000 *kal*/m^3. W opisie dla tych gazów uwzględniliśmy jeszcze nazwy dodatkowe, jakie się niekiedy spotyka: „Gazy te zwane także gazami pierwotnemi lub skwarzelnemi, powstają w temperaturach poniżej żaru czerwonego zwykle w 450^0 — 600^0".

Gazy dystylacyjne z wysokich temperatur, które „powstają w temperaturach powyżej czerwonego żaru", posiadają ciepło spalania „3 000—6 000 *kal*". Dolna granica charakteryzuje gazy, wytworzone z węgli brunatnych i torfu. Te ostatnie posiadają nawet i niższe wartości, bo sięgające 2 200 *kal*, ale tych nie uwzględniliśmy. Liczby wyższe określają gazy z węgli kamiennych.

Ze względów czysto praktycznych w tablicy nie można było uwzględnić ciepła spalania dla poszczególnych paliw jak drzewo, torf, węgle, gdyż zbyt rozszerzonoby ramy niniejszego projektu.

Specjalnie dłużej zatrzymałem się przy tych dwóch pierwszych odmianach gazów,

Przedruk dozwolony tylko za zezwoleniem P. K. N.

Termin sprzeciwów do 15 września 1930 r. Sprzeciwy należy wysyłać pod adresem biura Polskiego Komitetu Normalizacyjnego — Elektoralna Nr. 2.

POLSKIE NORMY.

PODZIAŁ i WŁASNOŚCI. GAZY TECHNICZNE PALNE.

P. N. Projekt — (arkusz 1) N. P. 201.

Pochodzenie	Grupy	Sposób wytwarzania	Rodzaje		Odmiany (nazwy)		wartość opałowa górna Kal/m^3 przy 0° i 760 mm słupa rtęci	OPIS
SZTUCZNE	z paliw stałych	przez odgazowanie	z dystylacji rozkładowej	w niskich temperaturach	drzewny, torfowy, z węgla brunatnego, lignitu, węglowy i t. d.		2000—8000 i wyż.	Gazy te, zwane także gazami pierwotnemi lub skwarzelnemi, powstają w temperaturach poniżej żaru czerwonego zwykle w 450°—600°.
				w wysokich temper.			3000—6000	Gazy te powstają w temperaturach powyżej czerwonego żaru.
		przez odgazowanie i zgazowanie		wodne	mieszany (dystylacyjny i wodny)		3800—4500	Gaz ten powstaje w komorach lub retortach dystylacyjnych przez kolejne lub też jednoczesne odgazowanie i dopuszczanie pary wodnej.
					dwugaz		3000—3500	Dwugaz powstaje, jako mieszanina gazu wodnego z gazem, powstałym przy dystylacji paliwa w generatorze; gaz ten może być odpowiednio nawęglany (dwugaz nawęglany do 4500 *Kal*); do tej kategorji zalicza się również „trójgaz", będący mieszaniną gazu powietrzno-wodnego i gazu dystylacyjnego.
		przez zgazowanie			wodny zwvczajny		2500—2900	Gaz wodny, zwany dawniej również gazem błękitnym, powstaje przez wdmuchiwanie pary wodnej do rozżarzonych warstw paliwa.
					wodny nawęglany (karburowany)	na zimno	3500—4500 i wyż.	Gaz wodny, nasycony parami paliw ciekłych w miernej temperaturze lub zmieszany z acetylenem; rozróżniamy: gaz wodno-benzynowy, wodno-benzolowy (wodno-benzenowy) wodno-acetylenowy i t. d.;
						na gorąco	3900—4500 i wyż.	Gaz wodny, nawęglany gazem krakowym n.p. gaz wodnoolejowy, wodno-tłuszczowy, wodno-smołowy i t. d.
				ubogie	wielkopiecowy („gardzielowy")		700—900	Gazy wielkopiecowe uchodzą z gardzieli wielkich pieców.
					generatorowy	powietrzny	800—1800	Gaz ten powstaje przez zgazowanie paliwa przy dopływie tylko powietrza (dawniejsza nazwa — gaz Siemensa).
						powietrzno-wodny	1000—1800	Gaz ten powstaje przez zgazowanie paliwa przy dopływie powietrza i pary wodnej (dawniejsze nazwy — gaz Dowsona i t. d.).
					Mond'a		1200—1800	Gaz ten powstaje przy zwiększonym dopływie przegrzanej pary wodnej w celu uzyskiwania większych ilości amonjaku.
	z paliw ciekłych	przez nasycanie powietrza parami ciekłych, lotnych substancyj		powietrzne	powietrzno-benzynowy powietrzno-gazolinowy		2000—3000	Gazy powietrzne powstają przez nasycanie powietrza parami płynnych paliw w miernej temperaturze. (Aerogen, Benoid, Pentaire).
					powietrz.-benzol. (benzenowy)		1000—1200	
		przez krakowanie		krakowe	olejowy tłuszczowy smołowy		8000—15000 i wyż.	Gazy te powstają przez krakowanie (rozkład i odgazowanie w wysokich temperaturach bez dostępu powietrza) olejów, tłuszczów lub smoły, np. gaz Pintscha; gaz Blaua, powstający przez sprężanie gazów krakowych po oddzieleniu składników łatwo skraplających się i t. d.
	z surowców różnych	przez rozkład karbidu wodą		karbidowe	acetylen		12000—14042	Gazy te wytwarzane są przez działanie wody na węglik wapnia (karbid) w miernej temperaturze.
				wodór (techniczny)			około 3000	Wodór otrzymywany jest przez przeróbkę gazu wodnego lub węglowego, przez działanie kwasów lub ługów na metale, przez elektrolizę niektórych związków chemicznych i t. d.
				tlenek węgla (techniczny)			około 3000	Prawie czysty tlenek węgla wytwarza się przy otrzymywaniu karbidu w zamkniętych piecach elektrycznych, przez redukcję dwutlenku węgla węglem i t. d.
NATURALNE				metanowe	ziemny	„mokry" (gazolinowy)	8000—13000	Gaz ziemny wydobywa się z naturalnych złóż podziemnych; „mokrym" (gazolinowym) nazywa się gaz o dużej zawartości węglowodorów ciekłych (gazoliny); „gazem ziemnym odgazolinowanym" nazywamy gaz, pozbawiony gazoliny.
						„suchy" (niegazolinowy)		„Gaz suchy" (niegazolinowy) nie zawiera gazoliny, składa się przeważnie z metanu i najbliższych homologów gazowych.
					gazol		27000—30000	Gazolem nazywamy frakcję przeważnie propanowo-butanową, wyodrębnioną przy stabilizacji gazoliny; przechowuje się w stanie skroplonym — w bombach pod ciśnieniem.
					błotny		około 9000 i niżej	Gaz błotny wydobywa się podczas gnicia związków organicznych bez dostępu powietrza; składa się przeważnie z metanu.
					kopalniany		około 9000 i niżej	Gaz kopalniany wydobywa się samoczynnie ze złóż węglowych, powoduje wybuchy gazowe w kopalniach węgla; składa się przeważnie z metanu.

Kwiecień 1930 r.

UWAGA 1. Tablica niniejsza podaje gazy techniczne palne: arkusz 1 zawiera podział gazów i ich własności, arkusz 2 — pospolite nazwy techniczne. Pozostałe gazy przemysłowe będą umieszczone w następnych tablicach.

UWAGA 2. Szczegółowe normy przemysłowe dla górnej wartości opałowej gazów będą podane później.

Przedruk dozwolony tylko za zezwoleniem P. K. N.

żeby pokazać, w jaki sposób ustalano granice ciepła spalania poszczególnych odmian.

Gazy „mieszany" i „dwugaz" są mieszaniną gazu dystylacyjnego i wodnego, co zaznaczono na tablicy. Różnią się one sposobem wytwarzania i ilościowym stosunkiem składników.

Jako „mieszany", w nawiasie „dystylacyjny i wodny" podaliśmy gaz, który „powstaje w komorach lub retortach dystylacyjnych przez kolejne lub też jednoczesne odgazowanie i dopuszczanie pary wodnej". Jako ciepło spalania podaliśmy „3 800—4 500 *kal*". Nie są to granice ciepła spalań obydwóch składników, gdyż te leżą znacznie niżej i wyżej, ale normy przeważnie stosowane u nas.

Komisja do opracowania norm dla przemysłu gazowniczego zaproponowała w 1923 r. na Zjeździe Gazowników w Bydgoszczy ustalenie ciepła spalania gazu miejskiego na 4 000 *kal*, dopuszczając wahania do ± 200 *kal*. Te tymczasowe normy są naogół stosowane u nas, niektóre jednak gazownie wytwarzają gazy wyżej kaloryczne, co uwzględniliśmy w projekcie.

Wartość cieplna, dla gazu mieszanego nosi charakter normy, chociaż granice są dość szeroko zakreślone. Jest to wyjątek w tej tablicy, gdyż wogóle Podkomisja stanęła na stanowisku, że określenie ścisłych norm cieplnych dla gazów technicznych palnych jest obecnie przedwczesne i zaznaczyła w uwadze na końcu tablicy, że „szczegółowe normy przemysłowe dla ciepła spalania gazów będą podane później".

Nazwą „dwugazu" objęto gaz, powstający w urządzeniach do odgazowania i całkowitego zgazowania Strache'go, Tully'ego, Bamag-Meguin i t. d. „Dwugaz powstaje jako mieszanina gazu wodnego z gazem, powstałym przy dystylacji paliwa w generatorze; gaz tem może być odpowiednio nawęglany (dwugaz nawęglany — do 4 500 *kal*); do tej kategorji zalicza się również „trójgaz", będący mieszaniną gazu powietrzno-wodnego i gazu dystylacyjnego".

Ciepło spalania „3 000—3 500 *kal*" zależy od paliwa wyjściowego i aparatury, w jakiej gaz jest wytwarzany.

Nawęglanie może podnieść wartość cieplną dwugazu do 4 500 *kal*, to jest do normy maksymalnej, proponowanej dla gazu miejskiego.

Gaz „wodny zwyczajny" lub krótko „gaz wodny, zwany dawniej również gazem błękitnym, powstaje przez wdmuchiwanie pary wodnej do rozżarzonych warstw paliwa".

O ile zastosujemy koks lub antracyt, to otrzymamy gaz od 2 500 *kal* wzwyż; o ile węgle tłuste, to wartość kaloryczna podnieść się może nawet do 2 900 *kal*.

W technice stosujemy często nawęglanie (karburowanie) gazu wodnego „na zimno lub na gorąco". Pierwsze uskuteczniamy przez dodatek acetylenu, z którym gaz można mieszać w stosunku dowolnym, lub przez nasycanie gazu parami ciekłych, lotnych substancyj, jak benzol, (benzen), benzyna, gazolina.

Podkomisja stosuje równolegle nazwy „benzol" i „benzen", gdyż zwłaszcza w przemyśle nazwa „benzol" jest tak zakorzeniona, że usunięcie jej mogłoby prowadzić do nieporozumień. Zresztą istnieje tendencja do pozostawienia nazwy „benzol" dla produktu technicznego, a „benzen" dla chemicznie czystego związku C_6H_6.

Nasycanie gazu wodnego na zimno jest z natury swej ograniczone; zależy od prężności par danej cieczy i od temperatury: w technice zazwyczaj stosuje się nasycanie takie, aby prężność pary danej cieczy w gazie była mniejsza, lub najwyżej równa prężności pary tej cieczy w temperaturze 0^0. Zapobiega to skraplaniu się cieczy nasycającej w przewodach zewnętrznych.

Niższa wartość kaloryczna 3 500 odpowiada gazowi wodnemu, nawęglonemu przy pomocy par (benzolu) benzenu, wyższa 4 500 przy pomocy benzyny lub gazoliny. Wartość ta jest dostosowana do norm gazu mieszanego, zamiast którego gaz wodny nawęglany często bywa stosowany.

Dodatek „i wyżej" oznacza, że wprowadzając więcej par benzyny lub gazoliny, można osiągnąć większą wartość cieplną gazu. Osiągnąć to można nawet i przy benzenie, stosując nasycenie, odpowiadające temperaturom powyżej 0^0.

Gaz wodny, nawęglany na zimno, określono w sposób następujący: „Gaz wodny, nasycony parami paliw ciekłych w miernej temperaturze lub zmieszany z acetylenem; rozróżniamy: gaz wodno-benzynowy, wodno-

benzolowy (wodno-benzenowy), wodno-acetylenowy i t. d."

Gaz wodny „nawęglany na gorąco" jest to gaz, „nawęglany gazem krakowym, n. p. gaz wodno-olejowy, wodno-tłuszczowy, wodno-smołowy i t. d." Otrzymuje się go, mieszając gaz wodny z gazami krakowemi, wytwarzanemi w osobnych urządzeniach, lub przez wtryskiwanie paliwa ciekłego do generatora. Niższa wartość kaloryczna 3 900 odpowiada granicy, poniżej której rzadko się spotyka stosowanie danego gazu w technice, chociaż w zasadzie jest to możliwe. Wyższa wartość „4 500 i wyżej" związana jest również z normami dla gazu miejskiego, jednakże łatwo jest ją znacznie podnieść. Gazy „ubogie" obejmują, podobnie jak i gazy „wodne", gazy, otrzymywane w generatorach, gdyż nawet i wielki piec można w zasadzie uważać za rodzaj generatora. Rozróżniamy: gazy, „wielkopiecowy (gardzielowy), uchodzący z gardzieli wielkiego pieca", o wartości „700—900 *kal*"; gaz „generatorowy powietrzny, powstający przez zgazowanie paliwa przy dopływie tylko powietrza (dawniejsza nazwa — gaz S i e m e n s a)" o wartości „800 — 1 800 *kal*"; „gaz generatorowy powietrzno-wodny, powstający przez zgazowanie paliwa przy dopływie powietrza i pary wodnej (dawniejsze nazwy — gaz D o w s o n a i t. d.)" — o wartości kalorycznej „1 000—1 800 *kal*", i wreszcie gaz „M o n d' a, powstający przy zwiększonym dopływie przegrzanej pary wodnej w celu uzyskiwania w większych ilościach amonjaku" o wartości kalorycznej „1 200—1 800 *kal*". Wartość kaloryczna podanych gazów zależy od gatunku paliwa lub ilości dopuszczonej wody, względnie obydwóch warunków jednocześnie.

„Gazy powietrzne powstają przez nasycanie powietrza parami płynnych paliw w miernej temperaturze", przytem stosuje się te same zastrzeżenia, co przy gazie wodnym nawęglanym na zimno. Nazwy okolicznościowe „Aerogen, Benoid, Pentair", podane są w nawiasach.

Z powodu większej znacznie prężności par benzyny i gazoliny, niż benzenu, wartość kaloryczna gazów „powietrzno-benzynowego i powietrzno-gazolinowego" waha się od „2 000—3 000 *kal*", podczas gdy „powietrzno-benzolowego (powietrzno-benzenowego)" tylko od „1 000—1 200 *kal*".

Gazy „krakowe: olejowy, tłuszczowy, smołowy, powstają przez krakowanie (t. j. rozkład i odgazowanie w wysokich temperaturach bez dostępu powietrza) olejów, tłuszczów lub smoły, n.p. gaz P i n t s c h-a, gaz B l a u a, powstający przez sprężanie gazów krakowych, po oddzieleniu składników łatwo skraplających się i t.d. „Ciepło spalania wynosi od „8 000—do 15 000 i wyż."

„Acetylen" wytwarza się „przez działanie wody na węglik wapnia (karbid) w miernej temperaturze". Ciepło spalania, zależnie od stopnia czystości gazu waha się od „12 000 do 14 042 *kal*" dla chemicznie czystego acetylenu.

„Wodór (techniczny), otrzymywany jest przez przeróbkę gazu wodnego lub węglowego, przez działanie kwasów lub ługów na metale, przez elektrolizę niektórych związków chemicznych i t. d." Ciepło spalania podane jest „około 3 000 *kal*" ze względu na to, że takie domieszki jak powietrze i azot, mogą obniżyć jego wartość cieplną, a takie jak metan mogą ją podnieść.

W związku z produkcją karbidu wytwarzane są dość znaczne ilości tlenku węgla, który może być użyty jako paliwo, to też uwzględniono go w tej tablicy: „Prawie czysty tlenek węgla wytwarza się przy otrzymywaniu karbidu w zamkniętych piecach elektrycznych, przez redukcję dwutlenku węgla węglem i t. d." Ciepło spalania tlenku węgla (technicznego) podalismy „około 3 000 *kal*" ze względu na domieszki.

Gazy „metanowe", składające się przeważnie z węglowodorów, charakteryzują się przewagą metanu i jego homologów. Najważniejszym przedstawicielem jest „gaz ziemny", który „wydobywa się z naturalnych złóż podziemnych; „mokrym" (gazolinowym) nazywa się gaz o dużej zawartości węglowodorów ciekłych (gazoliny); „gazem ziemnym odgazolinowanym" nazywa się gaz, pozbawiony gazoliny. „Gaz suchy" (niegazolinowy) nie zawiera gazoliny, składa się przeważnie z metanu i najbliższych homologów gazowych". Ciepło spalania gazów ziemnych waha się od „8 000—13 000 *kal*".

Przy pewnych przeróbkach gazu ziemnego otrzymuje się łatwo skraplający się „gazol", o wartości kalorycznej „27 000—30 000 *kal*" „Gazolem nazywamy frakcję przeważnie pro-

panowo - butanową, wyodrębnianą przy stabilizacji gazoliny; przechowuje się w stanie skroplonym, w bombach pod ciśnieniem".

Do grupy gazów metanowych zaliczyliśmy gaz „błotny" i „kopalniany". „Gaz błotny wydobywa się podczas gnicia związków organicznych bez dostępu powietrza; składa się przeważnie z metanu".

„Gaz kopalniany" wydobywa się samoczynnie ze złóż węglowych, powoduje wybuchy gazowe w kopalniach węgla, składa się przeważnie z metanu". Ciepło spalania obydwóch gazów określamy na „około 9 000 i niżej".

Te dwa gazy, choć są palne, nie są ściśle związane z całością tablicy, gdzie podaliśmy gazy, służące do celów energietycznych. Wprawdzie są robione próby przeprowadzenia fermentacji odpadków organicznych, w celu otrzymywania metanu, ale jest to zagadnienie przyszłości. Ponieważ jednak i w następnej projektowanej tablicy „gazów przemysłowych" niema właściwie miejsca dla gazu błotnego i kopalnianego, przeto umieszczono je tutaj, żeby służyły jako ogniwa, łączące te dwie tablice.

Przechodzimy z kolei do arkusza drugiego, projektowanej tablicy, obejmującego „pospolite nazwy techniczne". Charakteryzują one dodatkowo bądź sposób wytwarzania, bądź sposób zastosowania gazów i zyskały sobie prawo obywatelstwa w języku technicznym.

Arkusz drugi dzieli się podobnie, jak pierwszy, na „rodzaje, odmiany i opis".

Pierwsze nazwy rodzajowe: „miejski, dalekotłoczony, surowy, oczyszczony i fabryczny", określają gazy już nam znane z arkusza pierwszego, a mianowicie „dystylacyjny węglowy, retortowy lub komorowy", pochodzący „z gazowni lub koksowni"; następnie „mieszany, wodny, wodny nawęglany, dwugaz, dwugaz nawęglany, ziemny i ich mieszaniny".

Gaz „miejski", zwany jeszcze niekiedy „świetlnym", jest używany jako źródło ciepła, siły i światła".

„Dalekotłoczonym", nazywamy „gaz przesyłany przez gazociągi dalekosiężne, przeważnie pod zwiększonem ciśnieniem".

Gaz „surowy", jest to „gaz nieoczyszczony, taki jaki wychodzi z pieców, retort lub generatorów", gaz „oczyszczony — pozbawiony domieszek i produktów ubocznych", gaz „fabryczny — gaz, całkowicie lub częściowo oczyszczony, brany bezpośrednio z przewodów rurowych fabrycznych, a nie z ogólnego zbiornika".

Gazem „ssanym" nazywa się, gaz „generatorowy oczyszczony i ochłodzony, który motor spalinowy ssie bezpośrednio z generatora".

Jako pewne przeciwieństwo gazu ssanego podano gaz „ciśnieniowy", który jest wytwarzany w instalacjach, pracujących pod ciśnieniem. Określamy go jako „gaz, który wychodzi z instalacyj, wytwarzających pod zwiększonem ciśnieniem", podając przykłady „gaz generatorowy niskociśnieniowy (do 300 *mm* słupa wody) i wysokociśnieniowy (300—700 *mm* słupa wody).

Odróżniamy jeszcze gaz „sprężony, stosowany pod zwiększonem ciśnieniem powyżej 300 *mm* słupa wody, sprężony przy pomocy urządzeń mechanicznych" i gaz „wysokoprężny, stosowany przy wysokich ciśnieniach, sprężony przy pomocy urządzeń mechanicznych; do niego zalicza się także gaz ziemny", wydobywający się samoczynnie z szybów. Do wysokoprężnych zaliczamy gazy, stosowane we flaszach stalowych i przeważnie gazy, przesyłane na dalsze odległości.

Projekt powyższy będzie wkrótce wydrukowany w pismach technicznych do wiadomości osób zainteresowanych. Uwagi i sprzeciwy oprócz zgłoszonych na Zjeździe, — należy nadsyłać w terminie do 15 września 1930 r. pod adresem biura Polskiego Komitetu Normalizacyjnego, Elektoralna 2, Ministerstwo Przemysłu i Handlu.

Uwaga: Podkomisja w projekcie użyła określeń „ciepło spalania" i „wartość opałowa", które odpowiadają „górnej wartości opałowej" i „dolnej wartości opałowej". Stosując się do życzeń P. K. N. Podkomisja zastosowała chwilowo te ostatnie nazwy. — Kwestja powyższa będzie ostatecznie rozstrzygnięta na plenarnem posiedzeniu Komisji Technologji Chemicznej.

DYSKUSJA.

Po wygłoszonym referacie rozwinęła się dyskusja.

Dyr. Wieleżyński zaznaczył, że nazwa „gazol" jest opatentowana i że nie powinna być wobec tego użyta w tablicy. Opinja ta spotkała się jednak z licznemi zastrzeżeniami. Prelegent wyjaśnił że użycie nazwy „gazol" będzie wyjaśnione po porozumieniu się z P. K. N. i Urzędem Patentowym przy Ministerstwie Przemysłu i Handlu.

Podniesiono również niewłaściwość zastosowania określenia gaz „miejski" i „ciśnieniowy". W odpowiedzi na to inż. Krzyżkiewicz zaznaczył, że arkusz drugi tablicy zawiera nazwy pospolite, używane jeszcze w ruchu fabrycznym, chociaż nieraz nieusprawiedliwione. Co się tyczy użycia określenia „ciśnieniowy", to zgodnie z określeniem wprowadzono go, jako pewne przeciwieństwo do gazu „ssanego". Prelegent nie upiera się przy zastosowaniu tego określenia i prosi o podanie odpowiedniejszego.

Również podniesiono możliwość pomięszania określeń gaz „błękitny" i gaz „Blaua". Referent jednak nie podzielił obaw tych. Gaz „błękitny" jest już nazwą zanikającą, używaną dawniej na określenie gazu wodnego, co wyraźnie zaznaczono w tablicy; gaz „Blaua" zaś jest gazem otrzymanym przy przeróbce gazu „krakowego olejowego".

Zdaniem dyr. Seiferta, należałoby obniżyć dolną granicę wartości kalorycznej dla dwugazu do 2000 *kal* ze względu na „trójgaz", który należy do tego samego typu gazów. Prelegent wyjaśnił, że, chociaż w opisie dla „dwugazu" uwzględniono „trójgaz", jednak świadomie pominięto uwzględnienie jego ciepła spalania, gdyż jest to gaz prawie nie spotykany w technice, i którego ciepło spalania różni się bardzo od typowego ciepła spalania dwugazu.

Prof. Witkiewicz i Dr. Jamróz wyrazili zdziwienie z powodu niebrania udziału w pracy Podkomisji przedstawicieli Politechniki Lwowskiej. Referent wyjaśnił że odnośny projekt był rozesłany do wszystkich wyższych uczelni w Polce, a Dyr. Świerczewski zaznaczył, że są to prace wstępne i że w ostatecznych posiedzeniach nie zabraknie Lwowskich Wyższych Uczelni.

LITERATURA.

E. Czáko. Beitrage zur Kenntnis natürlicher Gasausströmungen (1913).

F. Fischer. Kraftgas (1921).

Gaz i woda (czasopismo), — prace M. Wieleżyńskiego.

Le Genie Civil, (czasopismo) 1927 i 1928.

J. Gwosdz. Generatorgas (1921).

International Critical Tables — U. S. Bureau of Standards (1929).

Lander, Low Temperature Carbonisation (1924).

Landolt. Physikalisch-Chemische Tabellen (1927).

Fr. Muhlert i K. Drews. Technische Gase (1928).

Fr. Muhlert i J. Gwosdz. Die Leuchtgas u. Wassergasindustrie (1920).

Przegląd Gazowniczy i Wodociągowy (czasopismo), prace J. Dolińskiego i J. Czaplickiej.

Przemysł Chemiczny (Metan). prace K. Klinga, W. J. Piotrowskiego i J. Winklera, i Wł. Szaynoka.

W. Świętosławski. Termochemja (1928).

W. Świętosławski i H. Starczewska — Roczniki Chem. 8. 195—209 (1928).

A. Thau. Die Schwelung von Braun - und Steinkohle (1927).

H. Witzeck i H. Strache. Handbuch der Gastechnik t. IX. 1919.

Termin sprzeciwów do 15 września 1930 r.

Sprzeciwy należy wy syłać pod adresem biura Polskiego Komitetu Normalizacyjnego Elektoralna Nr. 2.

POLSKIE NORMY.

Pospolite nazwy techniczne	GAZY TECHNICZNE PALNE	PN Projekt — (arkusz 2) N. P. 201
Rodzaje	Odmiany	Opis
miejski („świetlny")	dystylacyjny węglowy, retortowy lub komorowy — z gazowni lub koksowni: mieszany, wodny, wodny nawęglany, dwugaz, dwugaz nawęglany, ziemny — i ich mieszaniny.	Gaz ten jest używany, jako źródło ciepła, siły i światła.
dalekotłoczony		Dalekotłoczony — gaz, przesyłany przez gazociągi dalekosiężne, przeważnie pod zwiększonem ciśnieniem.
surowy		Gaz nieoczyszczony — taki, jaki wychodzi z pieców, retort lub generatorów.
oczyszczony		Gaz pozbawiony domieszek i produktów ubocznych.
fabryczny		Gaz całkowicie lub częściowo oczyszczony, brany bezpośrednio z przewodów rurowych fabrycznych, a nie z ogólnego zbiornika.
ssany		Gaz generatorowy oczyszczony i ochłodzony. który motor spalinowy ssie bezpośrednio z generatora.
ciśnieniowy		Gaz, który wychodzi z instalacyj, wytwarzających pod zwiększonem ciśnieniem; gaz generatorowy niskociśnieniowy (do 300 *mm* słupa wody) i wysokociśnieniowy (300 do 700 *mm* słupa wody).
sprężony		Gaz stosowany pod zwiększonem ciśnieniem, powyżej 300 *mm* słupa wody, sprężony przy pomocy urządzeń mechanicznych.
wysokoprężny		Gaz stosowany przy wysokich ciśnienieniach, sprężony przy pomocy urządzeń mechanicznych: do niego zalicza się także gaz ziemny, wydobywający się samoczynnie z szybów.

Kwiecień 1930 r.

Uwaga 1. Tablica niniejsza podaje gazy techniczne palne: arkusz I zawiera podział gazów i ich własności. arkusz 2 — pospolite nazwy techniczne.
Pozostałe gazy przemysłowe będą umieszczone w następnych tablicach.

Uwaga 2. Szczegółowe normy przemysłowe dla górnej wartości opałowej będą podane później.

Przedruk dozwolony tylko za zezwoleniem P.K.N.

STRESZCZENIE.

Referat podaje projekt Tablicy Normalizacyjnej Gazów Technicznych Palnych, opracowany łącznie z całokształtem prac Komisji Technologji Chemicznej Polskiego Komitetu Normalizacyjnego.

Tablica składa się z dwóch arkuszy. Arkusz 1 obejmuje zasady klasyfikacji gazów (pochodzenie, grupy, rodzaje i odmiany), sposoby wytwarzania, krótkie opisy poszczególnych odmian gazów, oraz granice wartości cieplnych.—Tablica nie podaje szczegółowych norm dla ciepła spalanie gazów. Będą one opracowane i podane później.

Obok klasyfikacji, opartej na zasadach naukowych i technicznych, projekt uwzględnia jeszcze — w arkuszu 2-gim — dodatkowe ogólne nazwy techniczne, stosowane w ruchu fabrycznym.

RÉSUMÉ.

Le communication contient le projet d'un Tableau de Normalisation des Gaz Techniques Combustibles, élaboré en connexion avec des travaux de la Commision de Technologie Chimique du Comité Polonais de Normalisation.

Le tableau est composé de deux feuilles. La 1-re feuille contient les principes de la classification des gaz (origine, groupes, genres et variétés), les méthodes de production, de brèves descriptions des différentes variétés des gaz, enfin les limites de leurs valeurs calorifiques. Le tableau ne contient pas de normes détaillées pour les chaleurs de combustion des gaz. Elles serront élaborées et publiées plus tard.

En dehors d'une classification, basée sur les principes scientifiques et techniques, le projet tient encore compte, dans la seconde feuille, comme supplément des noms généraux techniques qui sont employés dans la vie pratique des usines.

Analiza techniczna bieli tytanowej

Analyse technique du blanc de titane

J. PFANHAUSER i S. TOMASZEWSKI

(Nadeszło 4 czerwca 1930)

Pomiędzy białemi farbami mineralnemi zaczyna w ostatnich latach zajmować przodujące miejsce t. zw. biel tytanowa. Dzięki swym wybitnie dodatnim własnościom (światłotrwałość, wielka zdolność krycia, odporność na wpływy atmosferyczne, siarkowodór i t. d.) i stosunkowo niskim cenom, konkuruje biel tytanowa z powodzeniem z innemi białemi farbami mineralnemi (biel ołowiana, cynkowa, litopon).

Głównymi wytwórcami bieli tytanowej są dzisiaj: Ameryka (Jory w St. Agathe w Kanadzie, z ilmenitu zawierającego 32% TiO_3), Norwegja i Szwecja.

Idea zastosowania chemicznie czystego TiO_2 do wyrobu farb tytanowych powstała prawie równocześnie w Norwegji (G. Jebsen i P. Farup) i w St. Zjednoczonych (A. Rossi i L. E. Barton).

Metody analityczne, które dadzą się zastosować do technicznej analizy bieli tytanowej można podzielić na dwie grupy: I. metody wagowe, II. metody miareczkowe. Istniejąca metoda kolorymetryczna A. Wellera nadaje się wyłącznie do wykrywania małych ilości tytanu.

Norweska biel tytanowa składa się zasadniczo z 28 — 42% TiO_2 25% ZnO 24 — 42% $BaSO_4$.

Niezależnie od obranej metody, należy badaną próbkę przeprowadzić do roztworu przez stopienie z kwaśnym siarczanem potasowym (5—6 cz. $KHSO_4$ na 1 cz. substancji), przyczem kwas tytanowy, glin i cynk przechodzą jako siarczany do roztworu, zaś bar i ołów pozostają nierozpuszczalne (według norm norweskich biel tytanowa nie powinna zawierać ołowiu, siarczków i kredy).

Otrzymany stop ługuje się na gorąco dystylowaną wodą, odsącza i oznacza TiO_2 wagowo lub miareczkowo.

Z pomiędzy metod wagowych możemy polecić:

a) *metodę amonjakalną*, polegającą na wysyceniu na zimno amonjakiem roztworu soli TiO_2. W tych warunkach wytrąca się biały kłaczkowaty osad kwasu ortotytanowego H_4TiO_4, który przez parominutowe gotowanie przechodzi w kwas metatytanowy H_2TiO_3 (osad krystaliczny), który po zebraniu na sączku i wyprażeniu przechodzi w TiO_2.

b) *Metodę octanową*, polegającą na zobojętnieniu roztworu soli TiO_2 amonjakiem lub sodą, zadaniu małym nadmiarem 10% octanu potasowego i zagotowaniu. Powstaje (podobnie jak przy a) krystaliczny osad kwasu metatytanowego, który przez prażenie przechodzi w TiO_2.

Istnieje jeszcze jedna metoda wagowa, polegająca na wytrąceniu kwasu metatytanowego przez gotowanie z roztworów słabo zakwaszonych, lecz daje ona za niskie rezultaty.

Otrzymano:

1) metodą octanową:

na 0,1265 g bieli tytanowej		0,0444 *g* TiO_2
,, 0,1265 g ,, ,,		0,0446 *g* ,,
	średnio	0,0445 *g* TiO_2

2) metodą amonjakalną:

na 0,1265 g bieli tytanowej		0,0448 *g* TiO_2
,, 0,1265 g ,, ,,		0,0446 *g* ,,
	średnio	0,0447 *g* TiO_2

Jak wynika z powyższego, obydwie metody dają rezultaty zgodne. Ze względu na to jednak, że biel tytanowa może być zanieczyszczoną solami glinowemi, oddajemy pierwszeństwo metodzie octanowej.

Miareczkowe oznaczenie tytanu polega na redukcji połączeń TiO_2 do połączeń pochodnych Ti_2O_3 i następnie na ich utlenieniu do połączeń TiO_2 zapomocą nadmanganianu potasowego. Z ilości zużytego nadmanganianu można obliczyć zawartość tytanu.

Należy zaznaczyć, że:

1) Całkowita redukcja do połączeń Ti_2O_3 zależna jest w dużym stopniu od temperatury, przyczem trzeba uważać, by z powodu za wysokiej temperatury nie wytrącił się kwas metatytanowy, który utlenieniu nie podlega.

2) Redukcja odbywać się winna w kwaśnym roztworze, przyczem jako środki redukcyjne mogą być stosowane: cynk, ortęć cynkowa, lub ołowiowa i t. d.

3) Miareczkowanie zapomocą nadmanganianu potasowego powinno się odbywać w atmosferze CO_2, a to z powodu nietrwałości połączeń Ti_2O_3.

Ponieważ literatura techniczna nie wyczerpuje dokładnie opisu metody miareczkowej przez redukcję, a przez to warunków w jakichby ta redukcja przechodziła całkowicie, podjęto szereg prób, które miały na celu wykazać te korzystne warunki w którychby redukcja przechodziła całkowicie.

1) Redukcję przeprowadzono na zimno zapomocą *Zn*, w roztworze kwasu siarkowego w kolbce z nasadką Göckel-Contat. Wyniki otrzymane tym sposobem były za niskie w porównaniu z wynikami otrzymanemi przy pomocy metod wagowych.

Wobec tego przeprowadzono:

2) redukcję w 70—80° zapomocą *Zn* w roztworze kwasu solnego, po skończonej redukcji zadano roztwór odczynnikiem Reinhardta (który zapobiega zużywaniu się $KMnO_4$ na kwas solny) i miareczkowanie wykończono w atmosferze CO_2, przyczem otrzymano:

1) Na 0,1265 *g* bieli tytanowej — 5,55 cm^3 $n/10$ $KMnO_4$

2) Na 0,1265 *g* bieli tytanowej — 5,6 cm^3 $n/10$ $KMnO_4$

Ponieważ 1 cm^3 $n/10$ $KMnO_4$ odpowiada 0,00801 *g* TiO_2, przeto w 0,1265 *g* bieli tytanowej znajdowało się $0{,}00801 \times 5{,}6 = 0{,}04486$ *g* TiO_2.

Chcąc wyeliminować kłopotliwe miareczkowanie w atmosferze CO_2, wykonano następującą próbę:

3) Przeprowadzono redukcję w 70—80° zapomocą *Zn* w roztworze kwasu solnego. Po ukończonej redukcji zadano zredukowany płyn roztworem alunu amonowożelazowego [1]). Połączenia Ti_2O_3 utleniając się do połączeń TiO_2 zredukowały równoważną ilość soli żelazowych na żelazawe, które następnie miareczkowano $n/10$ $KMnO_4$. I tak:

Na 0,1265 *g* bieli tytanowej — 5,6 cm^3 $n/10$ $KMnO_4$

Na 0,1265 *g* bieli tytanowej — 5,7 cm^3 $n/10$ $KMnO_4$

Z tego wynika, że rezultaty przy postępowaniu 2) i 3) są identyczne, jak również identyczne są wyniki otrzymane przy analizie miareczkowej, jak i wagowej i tak:

Na 0,1265 *g* bieli tytanowej uzyskano:

metodą wagową średnio	0,0445 *g* TiO_2
metodą miareczkową średnio	0,0448 *g* TiO_2

Przebieg redukcji.

Roztwór, w którym ma być oznaczony tytan, wlewa się do kolbki z nasadką Contat-Göckel, która zapobiega przedostaniu się do kolbki powietrza. Roztwór zakwasza się kwasem solnym, dodaje cynku (najlepiej w wiórkach) i pozostawia na przeciąg około dwóch godzin na łaźni wodnej w temperaturze 70—80°. Wyższej temperatury należy unikać z powodu wydzielania się nierozpuszczalnego kwasu metatytanowego. Po ukończonej reduk-

[1]) H. D. Newton, Am. J. Science (4) **25**. 730, (1908).

cji, którą osiąga się zwykle po 2 — 3 godzin, postępowanie dalsze może być dwojakie:

1) przeprowadza się miareczkowanie $n/10$ $KMnO_4$ w 60—70° w atmosferze CO_2 w kolbie z nasadką Contat-Göckel.

2) do zredukowanego roztworu dodaje się roztworu ałunu amonowo-żelazowego, przyczem miareczkowanie powstałych równoważnych ilości soli żelazawych nie musi odbywać się w atmosferze CO_2.

Wyniki otrzymane przy miareczkowaniu obydwoma sposobami są identyczne, jak zaznaczono powyżej. Celem otrzymania wyników prawidłowych, nie należy używać do redukcji większych ilości cynku, co osiąga się wtedy, gdy roztwór zawiera niezbyt dużą ilość kwasu solnego. W razie obecności dużej ilości kwasu solnego, dodany cynk zostaje natychmiast roztworzony, a nadmiar wodoru nie zużyty do redukcji uchodzi tak, że trzeba co chwilę dodawać dalszych ilości cynku. Nadmierne zużycie cynku powoduje za wysokie wyniki, gdyż jak się przekonano, przy większem zużyciu cynku zużywa się również więcej nadmanganianu potasowego. Z tego też powodu należy przy zużyciu więcej jak 0,5 *g* cynku stosować poprawkę, która jest również zależna od jakości użytego cynku. Poprawkę można określić przez przeprowadzenie ślepej próby, n. p. 1 *g* cynku zadaje się kwasem solnym w małym nadmiarze, pozostawia na łaźni wodnej aż do zupełnego roztworzenia, następnie zadaje się odczynnikiem Reinhardta i miareczkuje $KMnO_4$. W naszym przypadku zużyto:

Na 1 *g* *Zn* — 0,8 cm^3 $KMnO_4$
Na 1 *g* *Zn* — 0,85 cm^3 $KMnO_4$
Średnio 0,83 cm^3 $n/10$ $KMnO_4$

Co do metody miareczkowej oznaczania tytanu w bieli tytanowej zapomocą redukcji należy zaznaczyć, że godną jest ona polecenia, gdy badana biel tytanowa zawiera większą ilość cynku, wtedy bowiem metoda wagowa t. j. amonjakalna czy octanowa daje za duże wyniki z powodu okludowania cynku przez kwas metatytanowy. Należałoby więc celem otrzymania prawidłowych wyników z wydzielonego kwasu metatytanowego usunąć zaokludowane cząsteczki *Zn*, a to przez rozpuszczenie kwasu metatytanowego i powtórne strącenie tegoż. Ten ostatni zabieg jest kłopotliwy i trudny do przeprowadzenia, albowiem kwas metatytanowy nierozpuszcza się w rozcieńczonych kwasach, lecz dopiero w gorącym stężonym kwasie siarkowym, przyczem dalsze strącanie H_2TiO_3 wymaga usunięcia nadmiaru H_2SO_4 przez oddymianie i szereg innych czynności. Tych niedogodności można uniknąć przy użyciu metody miareczkowej.

ZUSAMMENFASSUNG.

Es werden die gewichtsanalytischen sowie massanalytischen Methoden besprochen, welche für die technische Analyse von Titanweiss, einer Mischung von Titandioxyd mit Zinkoxyd und schwefelsaurem Barium, in Betracht kommen.

Zuerst wird die Methode besprochen, die darin besteht TiO_2 zu T_2O_3 zu reduzieren und dann mit übermangansaurem Kali unter CO_2 wieder zu oxydieren. Praktisch ist eine Modifikation, die es ermöglicht, das Arbeiten unter CO_2 zu vermeiden: Man setzt Ferriammoniumalaun zur reduzierten Lösung und titriert die entstehende aequivalente Menge von Ferrosalzen.

Die Verfasser geben die Einzelheiten des Verlaufes der mit Hilfe von Zinkspahnen erfolgenden Reduktion von TiO_2 zu Ti_2O_3 an und berechnen die Korrektur für den Zinküberschuss.

Von Gewichtanalytischen Methoden wird die Ammoniak-bzw. die Acetat-Methode empfohlen.

Ze Sprawozdań Polskiej Akademji Umiejętności.

Extrait des comptes rendus de l'Académie des Sciences Polonaise.

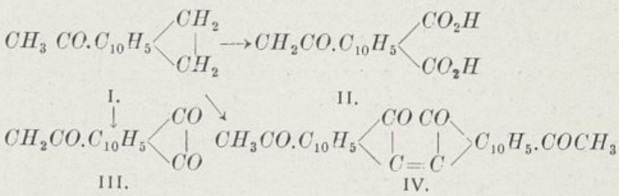
Na posiedzeniu zwyczajnem Wydziału matematyczno-przyrodniczego z dnia 13 stycznia 1930 r. czł. W. Świętosławski przedstawia pracę p. A. Dorabialskiej p. t. *O cieple promieniowania kilku minerałów radjoaktywnych.*

Posługując się mikrokalorymetrem adjabatycznym, skonstruowanym w Zakładzie Chemji Fizycznej Politechniki Warszawskiej, autorka oznaczyła ciepło promieniowania szeregu następujących minerałów radjoaktywnych: uraninitu $5{,}7.10^{-5}$ *kal / godz* na gram, johannitu $3{,}3.10^{-5}$, torianitu $7{,}5.10^{-5}$, oranżytu z Arendal $7{,}2.10^{-5}$, oranżytu z Largesund $3{,}6.10^{-3}$, torytu $1{,}8.10^{-3}$ i monacytu $3{,}6.10^{-4}$. Wyniki pomiarów wskazują, że trzy pierwsze minerały: uraninit, johannit i torianit posiadają normalne ciepło promieniowania, dające się łatwo uzasadnić liczbowo na podstawie ich składu chemicznego i znanych własności promieniotwórczych. Natomiast oba rodzaje oranżytu,

toryt i monacyt, odznaczają się nienormalnie wielkim efektem cieplnym, co wymaga dalszego teoretycznego wyjaśnienia.

Na temże posiedzeniu czł. K. Dziewoński przedstawia pracę, wykonaną wspólnie z p. J. Reissem, p. t. *Z badań nad utlenianiem α-acetoacenaftenu.*

Poddając α-acetoacenaften (I) utlenianiu zapomocą dwuchromianu sodowego w roztworze kwasu octowego otrzymali K. Graebe i P. Haas (Ann. d. Chem. **327**. 90) w r. 1903 kwas α-acetonaftalowy. (II). Autorzy stwierdzają, że działając na wspomniany związek tym samym czynnikiem utleniającym w odpowiednich warunkach (temp. 50⁰) otrzymuje się inne produkty utleniania, mianowicie dwa połączenia barwne o charakterze wieloketonowym, trójketon: α-acetoacenaftenochinon (III, igły jasno pomarańczowe o t.t. 192—193⁰) i czteroketon: α-α-dwuacetobiacendion (IV, igły pomarańczowo czerwone o t.t. 295⁰ z rozkł.).



I. II. III. IV.

Praca zawiera nadto opis otrzymywania kilku charakterystycznych połączeń, pochodnych α-acetoacenaftenochinonu, w szczególności: dwufenylohydrazonu i dwuoksymu.

Wiadomości bieżące.

Nouvelles du jour.

Sprawozdanie z działalności „American Petroleum Institute“ za trzeci rok istnienia „Petroleum Research" — zawiera spis tematów, które są przedmiotem badań licznych współpracowników tej Instytucji. Wszystkie badania są prowadzone w Ameryce, z wyjątkiem badań prowadzonych w Pradze u Prof. Heyrovskiego przy pomocy t. zw. „metody kroplowej rtęciowej katody". Prace dotyczą różnych stadjów dobywania ropy, naftowej i jej przeróbki.

Oprócz prac geologicznych, są prowadzone badania ropy z punktu widzenia biologicznego i bakterjologicznego, przeważnie jednak prace dotyczą poznania fizycznych własności ropy oraz jej chemicznej przeróbki.

I tak Bureau of Standards w Waszyngtonie zajmuje się identyfikacją i wyodrębnianiem składników ropy naftowej i ich analizą. Stwierdzono tam interesujące zjawisko, że w określonych warunkach można dystylować ciężkie węglowodory z powierzchni ogrzanych powyżej 1000⁰ bez rozpadu tych węglowodorów.

H. S. Taylor badał katalityczne uwodornienie i oksydację węglowodorów. W szczególności równowagę termiczną $C_2H_6 \rightleftarrows C_2H_4 + H_2$ i dysocjację butanów. Oprócz tego studjował polimeryzację acetylenu i etylenu, a zarówno ich uwodornianie.

S. C. Lind badał działanie cichych wyładowań elektrycznych na węglowodory w stanie pary, stosując różne formy cichych wyładowań. Otrzymano większą ilość cieczy, którą następnie rozdystylowano; większość lekkich olejów stanowił oktan (70%) i oktylen (30%). Otrzymano 40 frakcyj od najlżejszych do bardzo gęstych olejów.

R. A. Millikan zajmował się zależnością między samozapalaniem a detonacją w motorach spalinowych, i oksydacją stopniową węglowodorów. Pomiary dokonane w obecności czteroetyloołowiu zmuszają do postawienia hipotezy, że albo: 1) oksydacja następuje na powierzchni, albo 2) oksydacja następuje przed początkiem sprężania przy pierwszem zetknięciu świeżej mieszanki z gorącemi ściankami i pozostałemi po wydmuchu gazami. Druga hipoteza jest lepsza. W obecności tlenku ołowiu np. drobina heksanu po zapoczątkowaniu oksydacji jest mniej zaktywowana, a więc sama dalej samorzutnie się nie utlenia. Gdy ołów jest nieobecny oksydacja przebiega samorzutnie dalej, dopóki wszystkie wodory nie będą utlenione.

R. A. Millikan zajmował się porównaniem własności fizycznych różnych węglowodorów o jednakowej ilości węgli.

Pracowano również nad wydzieleniem i zbadaniem połączeń siarkowych w ropie. Przy pomocy acetonu można w niektórych przypadkach usunąć związki niezawierające siarki. Autorzy zamierzają pracować dalej.

Ch. D. Hurd zajmował się rozkładem termicznym bez katalizatorów czystych węglowodorów i mechanizmem tego rozkładu.

Oprócz tego pracowano nad wydzieleniem związków, zawierających azot.

L. H. Adams badał przewodnictwo cieplne gazów i zastosowanie tej własności do celów dokładnej analizy węglowodorów i innych gazów.

K. A. Salomon badał wpływ par węglowodorów na napięcie powierzchniowe poszczególnych frakcyj-dystylatów ropnych.

J. Heyrovský badał przy pomocy kroplowej elektrody (katody) rtęciowej ropę, dystylaty ropy i pozostałości po dystylacji na obecność nienasyconych węglowodorów i ciał powierzchniowo aktywnych. Różne handlowe benzyny posiadają niejednakowe własności „przytłumiania" maksimum, dzięki różnej zawartości ciał powierzchniowo-aktywnych.

Sprawozdanie zawiera kilka prac, dotyczących geologji naftowej.

(Biuletyn Amerykańskiego Instytutu Naftowego X, 55, 1929). *W. M. K.*

Achema VI. Wystawa aparatury chemicznej (Ausstellung chemischer Apparatur) urządzona w tym roku we Frankfurcie nad Menem, była poprzedzona zjazdem „Dechemy" (Deutsche Gesellschaft für chemisches Apparatewesen) i licznemi odczytami, z zakresu postępu i budowy aparatury.

Wystawa obejmowała w tym roku 4 wielkie hale około 20.000 m^2 powierzchni, przyczem hala I mieściła: wystawy zbiorowe zrzeszeń technicznych, przegląd literatury, normalizację oraz aparaturę laboratoryjną.

Postępy normalizacji przedstawione na wielu wykresach, tablicach i pokazach ujmowały rezultaty, jakie w tym zakresie osiągnięto nie tylko w działach aparatury laboratoryjnej (obecnie po znormalizowaniu 36 różnych aparatów szklannych wszystkie posiadają tę samą średnicę korka 40 *mm*), ale i wielkiej aparatury przemysłu chemicznego, zmniejszając ilości wyrabianych typów (wieże absorbcyjne, kurki, rurociągi kamionkowe, butle transportowe, ujednostajniając równocześnie wymiary, co daje niewątpliwe korzyści łatwej wymiany poszczególnych części.

Hala I obejmowała aparaturę laboratoryjną, wagi półautomatyczne, instrumenty pomiarowe laboratoryjne i dla przemysłu z pomiarem czasu i przenoszeniem odczytów na odległość, instrumenty optyczne, rentgenowe, regulatory temperatury, przepływu oraz cały szereg innych.

Znać i tu współpracę wszystkich działów techniki nad dążeniem do stworzenia i uzyskania precyzyjnych instrumentów do badań i pomiarów, które pozwalają na szybką i tanią pracę, działając automatycznie lub półautomatycznie z wykluczeniem pomyłek.

Hala II obejmowała przeważnie materjały konstrukcyjne ogniotrwałe i kwasoodporne niemetale, jak kamionka, szamota, kwarzec, tlenek-glinu, -magnezu, -cyrkonu, i inne w zastosowaniu do aparatury technicznej. Wymiary niektórych aparatów, jak pompa odśrodkowa o wydajności 700 m^3/min przy 1,450 *obrot/min* z kamionki, zbiorniki i wieże imponujących wymiarów z kwarcu, świadczą o wielkim postępie w udoskonaleniu metod fabrykacji z materjałów, z których aparaty w tych wymiarach przed kilku jeszcze laty zdawały się wprost niemożliwością. Cegły ogniotrwałe do sklepień podwieszonych, jak i specjalnego kształtu do wybudowywania zbiorników, pieców, rur, kurki, zawory, rury z materjałów kwasoodpornych i ogniotrwałych uzupełniały całość.

Hala III. poświęcona była fabrykacji sztucznego jedwabiu i obejmowała cały szereg maszyn przędzalniczych i pomocniczych różnych firm.

Maszyny znane, jak pompy, centryfugi zwykłe i o działaniu ciągłem, mieszadła, filtry, armatura i t. d., mające zastosowanie w przemyśle chemicznym, wystawiane przez wiele firm, zgromadzone były w hali IV, która prócz tego dawała jeszcze doskonały przegląd materjałów (przeważnie metali), stosowanych obecnie w budowie aparatury chemicznej.

Do głównych przedstawicieli tychże należą stale szlachetne znane pod nazwami *VM* (stal chromowa nierdzewiejąca), V_2A (chromowo-niklowa), V_2A (chromowo-niklowa z dodatkiem molybdenu), nierdzewiejące i kwasoodporne, które znalazły nie tylko zastosowanie w budowie aparatów używanych w przemyśle chemicznym, ale także i w innych dziedzinach (V_2A w budownictwie, na okucia, kaloryfery, naczynia i t. p.) oraz gatunki stali wprowadzone pod nazwą *FF* (Ferrotherm) i *FCT* (Nitrotherm), odporne do temperatury do 1300°, które znajdują zastosowanie w budowie pomp, rur, mufli, mieszadeł, pierścieni w piecach obrotowych.

Specjalne gatunki, jak stal cementowa w atmosferze azotu, metal Vidia (stal narzędziowa) nie posiadają większego zastosowania w budowie aparatury chemicznej.

Thermosilid (żelazokrzem) używany w odlewach na zbiorniki, wieże absorbcyjne, odporny na kwasy.

Glin i jego stopy znajdują coraz większe zastosowanie szczególnie w przemyśle spożywczym i przędzalnictwie, w budowie aparatów chemicznych ze stopów glinu większe zastosowanie znalazł silumin, również miedź i nikiel czyste jak i w stopach posiadają obszerne zastosowanie.

Cały szereg innych materjałów jak kamionka, kwarzec, porcelana Haveg (rodzaj bakelitu), Prodovit, Harex, guma, ebonit mają zastosowanie bądź to do budowy samych aparatów (zawory, pompy) lub też części narażonych na działanie chemiczne wreszcie jako wyłożenia zbiorników, rur i t. p.

Drzewo wypierane jest coraz bardziej i zajmuje podrzędne miejsce.

Jako szczegół konstrukcyjny przy zbiornikach, wieżach i t. p. jest zupełny brak nitów, wszelkie konstrukcje. i to z różnych materjałów są spawane.

Na ogół Achema VI. prócz przeglądu maszyn i aparatów jak i kompletnych aparatur (do regeneracji środków absorbcyjnych, specjalnie węgla aktywnego, do odpylania), dawała doskonały przegląd różnorodności materjałów jakiemi obecnie posługiwać się można w budowie aparatów chemicznych.

inż. Jan Kłosiński.

Złoża kobaltu odkryto w Hiszpanji w pobliżu Bilbao. Złoża przedstawiają się poważnie, szczegółów o możliwości eksploatacji brak narazie.

Rtęć w proszku można otrzymać strącając chlorek rtęciowy lub azotan rtęciowy wodnikiem hydrazyny lub roztworem siarczanu żelazawego. Szary osad przemyty alkoholem i osuszony przedstawia produkt trwały, ponieważ lekki nalot soli zasadowych na mikroskopijnych kuleczkach przeszkadza przejściu w stan ciekły.

Związek amerykańskich eksporterów sadzy „Carbon Black Export Asociation" reprezentuje obecnie 92% produkcji światowej. Wywóz sadzy z Ameryki osiągnął w 1928, wartość 7 000 000 $ (ponad 30 000 *t*).

Trust linoleum utworzyły banki hiszpańskie z udziałem kapitału angielskiego, belgijskiego, francuskiego, niemieckiego, szwedzkiego i włoskiego. Kapitał zakładowy 100 000 000 pesetów.

Patenty Polskie

z dziedziny technologji chemicznej za rok 1929

Brevets polonais du domaine de la technologie chimique de l'anné 1929

Przetwory farmaceutyczne. Kl. 30.

Substancje organiczne. Sposób otrzymywania —ych, zawierających fosfor z roślin i nasion, szczególnie roślin oleistych lub ich wytłoczyn. Przemysłowo-Handlowe Zakłady Chemiczne L. Spiess i Syn Sp. Akc. 1929 r. P. P. 11053. h 2

Hormony. Sposób otrzymywania — ów gruczołów zarodziowych. Schering Kahlbaum A. G. 1929 r. P. P. 10968. h 7

Tlenek żelaza Fe_2O_3. Sposób wytwarzania aktywnego — Towarzystwo Przemysłu Chemicznego-Farmauceutycznego dawniej Magister Klawe. Sp. Akc. 1929 r. P. P. 10065. h 8

Sterylizacja i aktywizacja. Sposób i urządzenie do — ji gazów, pary, nawpółpłynnych i płynnych ciał rozmaitego rodzaju, w szczególności wody, a również do wytwarzania aktywnych materjałów. G. A. Krause. 1929 r. P. P. 10265. i 1

Naczynia szklane. Sposób sporządzania zamkniętych — ych, otwieranych wskutek wywołania pęknięcia ścianki naczynia w określonem miejscu. F. Meyer. 1929 r. P. P. 10326. k 4

Sprężanie gazów, chłodnictwo. Kl. 17.

Gazy. Sposób i urządzenie do otrzymywania —ów o dowolnej prężności z ich ciekłego stanu skupienia. Gesellschaft für Industriegasverwertung m. b. H. 1929 r. P. P. 11139. g 5

Gazy. Sposób i urządzenie do otrzymywania — ów o dowolnej prężności z ich ciekłego stanu skupienia. Gesellschaft für Industriegasverwertung m. b. H. 1929 r. P. P. 10895. g 2

Gaz. Urządzenie do zaopatrywania w —. Gesellschaft für Industriegesverwertung m. b. H. 1929 r. P. P. 10525. g 5

Gazy. Uzbrojenie podłużne zbiornika, przeznaczonego do przechowywania i przewozu —ów. S-té pour l'Exploitation des Tubes Électro-Frettés. 1929 r. P. P. 11305 i 11306. 3 g

Gazy o niskiej prężności. Sposób spożytkowywania —, gazów zazwyczaj straconych lub resztek gazu, pozostających przy przelewaniu skroplonych gazów o niskiej temperaturze wrzenia. Gesellschaft für Industriegasverwertung m. b. H. 1929 r. P. P. 11133. g 5

Gazy zmieszane. Sposób i urządzenie do rozdzielania — ych, a zwłaszcza powietrza. S. Gordon Allen. 1929 r. P. P. 10777. g 2

Gazy skroplone. Sposób i urządzenie do odparowywania — ych. Gesellschaft für Industriegasverwertung m. b. G. 1929 r. P. P. 10451. g 2

Gazy skroplone. Sposób przechowywania, przesyłania i użytkowania bez strat — ych o niskiej temperaturze wrzenia. Gesellschaft für Industriegasverwertung m. b. H. 1929 r. P. P. 10506. g 5

Gazy skroplone. Sposób zmniejszenia strat przy przelewaniu — ych do zbiorników. Gesellschaft für Industriegasverwertung m. b. H. 1929 r. P. P. 11065. g 5

Skraplanie gazów. Sposób i urządzenie do — i ich przechowywania. Gesellschaft für Industriegasverwertung m. b. H. 1929 r. P. P. 10815. g 5

Mieszaniny gazowe. Sposób skraplania i rozdzielania — ych w niskiej temperaturze. „L'Air Liquide" S-té Anonyme pour l'Etude et l'Exploitation des Procédés G. Claude. 1929 r. P. P. 10650. g 2

Skraplanie pary. Sposób i urządzenie do — z powietrza i gazów przez oziębianie. M. Fränkl. 1929 r. P. P. 11257. f 7

Oziębianie gazów. Sposób i urządzenie do zwilżania oraz — i powietrza. Maschinenfabrik C. Wiessner Kom.-Ges. 1929 r. P. P. 10039. e 3

Oziębiarka pochłaniająca i sposób wywoływania w niej obiegu gazu. Platen-Munters Refrigerating System Akticbolag. 1929 r. P. P. 10187. a 8

Zimno. Sposób i urządzenie do otrzymywania dużych ilości — a. Brovn, Boveri und Cie A. G. 1929 r. P. P. 10585. c 3

Zimno. Odzysknica — a w urządzeniach do rozdzielania gazów. M. Fränkl. 1929 r. P. P. 11218. g 2

Chłodnictwo. Sposób i urządzenie do adsorbowania i osuszania gazów w — ie. Gesellschaft für Industriegasverwertung m. b. H. 1929 r. P. P. 10145. g 2

Ogrzewanie powietrza. Przyrząd do — zapomocą gazów gorących. S-té Anonyme des Établissements Delaunay-Belleville. 1929 r. P. P. 10133. f 11

Dwutlenek węgla. Zawór do płynnego — R. M.-L. Lemoine ur. Trouillet. 1929 r. P. P. 10178. g 5

Dwutlenek węgla. Sposób opakowania bloków stałego. — Dry Ice Equipment Corporation. 1929 r. P. P. 11196. g 4

Tlen i azot. Sposób i urządzenie do otrzymywania z powietrza — u. S. Gordon Allen. 1929 r. P. P. 10778. g 2

ZAKŁ. GRAF. E. I D-RA K. KOZIAŃSKICH W WARSZAWIE, KRAK.-PRZEDMIEŚCIE 66.